
Präparative Elektrosynthese an polysiloxan-modifiziertem Graphitfilz

Nitroxid-katalysierte Oxidation von Benzyl- und Allylalkoholen zu Aldehyden



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Christopher Frey
aus Ingolstadt
2001

Diese Arbeit wurde angeleitet von Herrn Prof. Dr. Andreas Merz.

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am 14. Mai 2001

Das Rigorosum wurde abgehalten am 27. Juni 2001

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. G. Schmeer (Vorsitzender)

Prof. Dr. A. Merz (1. Gutachter)

Prof. Dr. B. König (2. Gutachter)

Prof. Dr. N. Korber (3. Prüfer)

Diese Arbeit entstand in der Zeit von April 1998 bis April 2001 an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg.

Teile dieser Arbeit wurden bereits als Poster veröffentlicht:

C. Frey, A. Merz, *Catalytic Siloxane Films on Carbon Felt for Preparative Electro-synthesis*, Posterbeitrag EUCHEM Meeting Organic Electrochemistry, Tomar, **2000**

Mein aufrichtiger Dank gilt meinem Doktorvater

Herrn Prof. Dr. Andreas Merz

für die interessante Themenstellung und die mit zahlreichen Anregungen und Diskussionen verbundene Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Gottfried Märkl und **Herrn Prof. Dr. Oliver Reiser**

danke ich für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen an ihrem Institut.

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung und Themenstellung.....	9
1.1 Einleitung	9
1.2 Themenstellung.....	16
2 Funktionalisierte Siloxane zur Elektrodenbeschichtung	17
2.1 Oligosiloxane als Grundmatrix	17
2.1.1 Eigenschaften, Verwendung und Darstellung von Siloxanen	17
2.1.2 Das H-Siloxan	18
2.2 Die Hilfsbausteine Spacer, Füllgruppen und Vernetzer.....	18
2.2.1 Spacer zwischen Matrix und Mediator	18
2.2.2 Füllgruppen.....	21
2.2.3 Vernetzer	22
2.3 Mediatoren.....	22
2.3.1 Ferrocencarbonsäurederivate.....	22
2.3.2 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl	24
2.4 Fluoreszenzfarbstoffe.....	26
2.4.1 Dansylchlorid	26
2.4.2 Pyrencarbonsäure	27
2.5 Funktionalisierung des H-Siloxans	27
2.5.1 Die Hydrosilylierung	27
2.5.2 Darstellung der Oligomeren zur Elektrodenbeschichtung	29
3 Elektrodenaktivierung, Modifizierung und Optimierung der Polymerbeschichtung.....	34
3.1 Kohlenstoff als Elektrodenmaterial.....	34
3.1.1 Glassy Carbon	34
3.1.2 Kohle- und Graphitfasern	35
3.2 Oberflächenanalyse durch Photoelektronenspektroskopie (XPS)	36

3.3 Aktivierung der Elektrodenoberfläche.....	40
3.3.1 Aktivierung durch Oxidation	40
3.4 Elektrodenmodifizierung	42
3.4.1 Kovalente Fixierung der Siloxanmatrix.....	42
3.5 Elektroanalytische Eigenschaften der modifizierten Elektroden	46
3.5.1 Die Cyclovoltammetrie	46
3.5.2 Aktivierung der Elektroden mit HNO ₃	51
3.5.3 Pulsoxidativ aktivierte Elektroden.....	52
3.5.4 Einfluss des Vernetzers und von Füllgruppen	54
3.5.5 Polymere mit Ankermolekülen an der Matrix	57
3.5.6 Zusammenfassung.....	57
4 Optimierte PROXYL-Siloxanfilme auf Filzelektroden	59
4.1 Anpassung der Beschichtungstechnik	59
4.2 ESCA Analyse der PROXYL Filzelektroden.....	60
4.3 Fluoreszenzmikroskopische Untersuchung.....	61
4.3.1 Absorptions- und Emissionsmaxima des Chromophors	62
4.3.2 Diskussion der Aufnahmen.....	62
4.4 Elektrochemisches Verhalten der PROXYL Siloxane auf Filzelektroden....	63
4.4.1 Aktivitätsverlust beim Zyklisieren.....	66
4.4.2 Verhalten in basischem wässrigen Elektrolyten	69
4.4.3 Lagerung der Elektroden im Elektrolyten.....	70
5 Diffusionseigenschaften ausgewählter Elektrodenfilme.....	73
5.1 Diffusionskoeffizient des Elektronenselbstaustauschs zwischen polymergebunden Mediatoren	73
5.2 Abhängigkeit der cyclovoltammetrischen Kenngrößen von der Vorschubgeschwindigkeit	75
5.3 Bestimmung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe in den Filmen mit der rotierenden Scheibenelektrode	80
5.3.1 Diffusionskoeffizient von Ferrocen im Polymerfilm <u>41</u>	82
5.3.2 Diffusionskoeffizient von Hydrochinon im Polymerfilm <u>39</u>	85

6 Redoxkatalyse an PROXYL-Siloxanfilzelektroden	88
6.1 Katalyse der anodischen Alkoholorxidation mit PROXYL als Mediator	88
6.2 Benzylalkohole als Substrate.....	90
6.3 Katalytische Effizienz der Elektroden mit Allylalkoholen.....	96
7 Präparative Elektrolysen.....	101
7.1 Aufbau der Elektrolysezellen	101
7.2 Bedingungen und Ergebnisse der Elektrolyseversuche.....	103
7.2.1 Benzylalkohole	104
7.2.2 Allylalkohole	109
7.3 Untersuchung der verbrauchten Elektroden.....	114
7.3.1 XPS Analyse.....	114
7.3.2 Versuche zur chemischen Regeneration.....	115
8 Zusammenfassung.....	117
9 Experimenteller Teil	123
9.1 Spektroskopische und analytische Methoden.....	123
9.2 Synthesevorschriften	124
9.2.1 Darstellung der (Oligo)ethylenglykolmonoallylether <u>2a-2d</u>	124
9.2.2 Darstellung von Ethylenglykoldiallylether <u>12a</u> und Diethylenglykoldi- allylether <u>12b</u>	127
9.2.3 Darstellung der (Oligo)ethylenglykolallylmethylether <u>9a</u> und <u>9b</u>	128
9.2.4 Methansulfonsäureester der (Oligo)ethylenglykolmonoallylether <u>3a-3d</u> ..	130
9.2.5 Umsetzung der Methansulfonsäureester zu den sekundären Aminen <u>6a-6d</u> , <u>7a-7d</u> und <u>8a-8c</u>	132
9.2.6 Ferrocencarbonsäurechlorid <u>14</u>	138
9.2.7 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl <u>18</u>	139
9.2.8 N-Alkyl-N-(oligo)ethylenglykolallyl-ferrocencarbonsäureamide <u>15a-</u> <u>15c</u> , <u>16a-16c</u> und <u>17a-17c</u>	139
9.2.9 N,N-Dialkyl-2,2,5,5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl-3-carbonsäureamide <u>20a-20c</u> , <u>21</u> und <u>22</u>	146

9.2.10 5-(N,N-Dimethylamino)-N',N'-dialkyl-1-naphtalinsulfonsäureamide 24a, 24b und 25	149
9.2.11 N-Methyl-N-(3,6-dioxa-8-nonenyl)-1-pyrencarbonsäureamid 27.....	151
9.2.12 Allgemeine Versuchsvorschrift für die Hydrosilylierungsreaktion.....	152
9.2.13 Vorschrift zur Reduktion der PROXYL-Siloxane	154
9.3 XPS-Oberflächenanalysen	155
9.4 Elektrochemische Versuche.....	156
9.4.1 Chemikalien	156
9.4.2 Geräte und Software	157
9.4.3 Herstellung der Arbeitselektroden	158
9.4.4 Herstellung der Referenzelektrode	159
9.4.5 Katalytische Effizienz beschichteter Siloxan-Filzelektroden in Gegen- wart verschiedener Alkohole	159
9.4.6 Präparative Elektrolysen	160
10 Abkürzungsverzeichnis.....	165
11 Abbildungsverzeichnis	168
12 Literaturverzeichnis	171
Danksagung	179

1 Einführung und Themenstellung

1.1 Einleitung

Elektrochemische Verfahren und Analysemethoden sind heute sowohl in der Industrie als auch in der Forschung von zunehmendem Interesse. Die Vorteile elektrochemischer Prozesse liegen in der leichten Kontrollierbarkeit der physikalischen Größen Strom und Spannung und in der universellen Verwendbarkeit des Elektrons als masseloser, kostengünstiger und umweltverträglicher Reaktant. Gerade deshalb sind diese Verfahren anerkannte Alternativen gegenüber thermischen Oxidations- und Reduktionsreaktionen.

Einen Meilenstein der Elektrochemie stellt die Entwicklung des „Potentiostaten“ im Jahr 1942 durch A. Hickling¹ dar. Das Gerät ermöglicht die genaue Kontrolle des Elektrodenpotentials zur Anwendung in der Elektroanalytik und bei präparativen Elektrolysen. Somit sind selektive Oxidationen oder Reduktionen von bestimmten funktionellen Gruppen in organischen Molekülen^{2,3} realisierbar.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen thermischer Redoxchemie und Elektrochemie liegt in der Art der Substrataktivierung. Im ersten Fall erfolgt die Anregung durch Photoenergie oder thermische Energie, im zweiten Fall durch Elektronenübergänge zwischen Substrat und Elektrode.

Ein Nachteil ist manchmal der mit diesem Elektronenübergang gleichbedeutende heterogene Reaktionsschritt, welcher für langsame Reaktionskinetiken und Überspannungen verantwortlich sein kann. Dies wiederum führt zu erhöhtem Energieverbrauch, zu unerwünschten Nebenreaktionen und eventuell auch zur Passivierung der Elektrode. Dieses Problem kann vielfach durch den Einsatz von Redoxkatalysatoren, in der Elektrochemie häufig als „Mediatoren“ bezeichnet, elegant umgangen werden.

Abb. 1 zeigt das Prinzip einer redoxkatalysierten Oxidation nach T. Shono⁴. Das Substrat (S) wird in der Reaktionsschicht an der Anode durch den Mediator M_{ox} zum Produkt (P) oxidiert, wobei das dafür nötige Reaktionspotential wesentlich niedriger sein kann als bei direkter Umsetzung an der Elektrode.

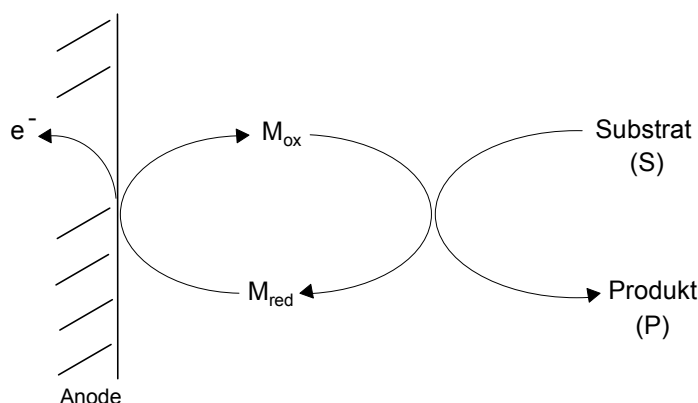


Abb. 1: Modell einer mediators-katalysierten Oxidation

Daraus resultiert ebenfalls eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die indirekte Reaktionsführung („Redoxkatalyse“) vereint die homogene Reaktion zwischen Mediator und Substrat und den heterogenen Reaktionsschritt zwischen Mediator und Elektrode. Wichtige Voraussetzungen, welche die Mediatoren bei ihrem Einsatz erfüllen müssen⁵, sind:

- Schneller, reversibler Elektronenaustausch mit Substrat und Elektrode
- Gute chemische Stabilität der reduzierten und oxidierten Form
- Ausreichende Löslichkeit beider Redoxzustände im Solvens
- Keine Nebenreaktionen mit dem Produkt oder dem Lösungsmittel

Für die Reaktion zwischen Mediator und Substrat lassen sich zwei Fälle unterscheiden. Entweder erfolgt ein direkter Elektronentransfer vom Substrat zu M_{ox} , wobei M_{red} anschließend an der Elektrode wieder regeneriert wird, oder es findet eine chemische Reaktion zwischen M_{ox} und dem Substrat unter Bildung von Zwischenstufen oder Reaktivkomplexen statt. T. Shono⁴ bezeichnet diese beiden Möglichkeiten als homo- bzw. heterokatalytische Systeme, J.M. Saveant⁶ spricht dagegen treffender von Redoxkatalyse bzw. chemischer Katalyse mit elektrochemischer Regeneration.

Mediatoren können entweder homogen im Solvens gelöst werden („homogene Redoxkatalyse“), oder sie werden an der Elektrodenoberfläche durch Adsorption⁷ oder chemische Derivatisierung gebunden („heterogene Redoxkatalyse“). R.W. Murray^{8,9} gelang 1975 erstmals die Herstellung einer „chemisch modifizierten Elektrode“. Die redoxaktiven Moleküle werden bei diesem Verfahren kovalent an funktionelle Gruppen oxidierten Metall-^{10,11} bzw. Graphitelektrodenoberflächen¹² gebunden.

Die Vorteile der heterogenen gegenüber der homogenen Redoxkatalyse sind nahe liegend:

- Um Größenordnungen geringere Katalysatormengen
- Wesentlich höhere Mediatorkonzentrationen in der Reaktionsschicht
- Keine Abtrennung des Katalysators vom Produkt¹³

Die bisher vorgestellten Methoden zur Derivatisierung von Elektroden erzeugen nur eine Monoschicht von Katalysatoren auf deren Oberfläche, die für großen Stoffumsatz im präparativen Maßstab völlig ungeeignet ist.

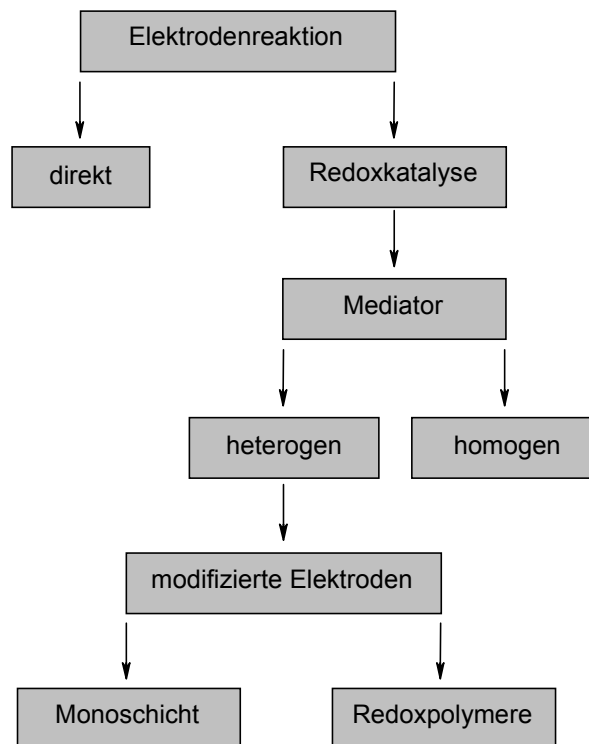


Abb. 2: Begriffsübersicht: Redoxkatalyse an Elektroden

Verwendet man dagegen für Leitsalzen und Elektronen permeable Polymerfilme mit kovalent gebundenen Redoxzentren (Abb. 2: Redoxpolymere) auf der Elektrode, wird die Mediatorkonzentration in Elektrodennähe enorm gesteigert. Diese Art der Modifizierung gelingt durch Elektropolymerisation von redoxaktiven Monomeren aus Lösungen oder durch direktes Aufbringen von Polymerlösungen¹⁴ und anschließendes Trocknen.

A.F. Diaz¹⁵ konnte erstmals Polypyrrol durch anodische Oxidation auf Platin-oberflächen abscheiden, auch Polyanilin¹⁶, Polythiophen¹⁷, Polyvinylferrocen¹⁸ und

Poly-*p*-phenylen¹⁹ wurde auf die gleiche Art erhalten. Durch Plasmapolymerisation gelingt die Herstellung von polyacrylnitrilmodifizierten Elektroden²⁰.

Besonders temperatur- und oxidationsunempfindliche Beschichtungen bildet Nafion, ein perfluoriertes Polyalkylensulfonat. Durch Ionenaustauschreaktion können redoxaktive Spezies wie Übergangsmetallkomplexe²¹ oder Methylviologen²² fixiert werden.

N-substituierte Pyrrole sind untereinander, aber auch zusammen mit Pyrrol, gut polymerisierbar. Als Redoxseitengruppen wurden Ferrocene^{23,24}, Nitroxide²⁵ und Metalloporphyrine²⁶ untersucht.

Redoxpolymere, gelöst in einem geeigneten Solvens, können durch „dip-“²⁷ oder „spin-coating“^{28,29,30} zur Erzeugung gleichmäßiger Filme auf Elektroden verwendet werden.

Ausgehend von der Arbeit C. Schomburgs³¹ (1986), der Methyl- und Hydrogensiloxane für chromatographische Zwecke einsetzte, begannen A. Merz³² und T.A. Skotheim^{33,34} Untersuchungen an ähnlichen Siloxanpolymeren als Matrix für Elektrodenbeschichtungen. T.A. Skotheim verwendete mit Hydrochinon, 1,4-Naphthochinon und Ferrocen redoxmodifizierte Siloxane, die entweder im Elektrolyten gelöst waren oder als Elektrodenbeschichtung dienten.

Hydrogensiloxane (Abb. 3) sind in verschiedenen Variationen kommerziell erhältlich und können nach einem einfachen Baukastenprinzip funktionalisiert werden, indem die Redoxmediatoren **M** z.B. über Oligoethylenglykospacer **R** mit endständiger Allylgruppe durch eine Hydrosilylierungsreaktion mit dem Polymer verbunden werden.

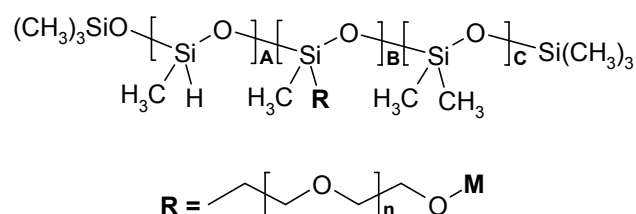


Abb. 3: Struktur der Siloxanmatrix und der Redoxspacer **R**

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften wie Dicke, Quellbarkeit, Stabilität und Löslichkeit lassen sich durch Variation der Strukturparameter A, B, C und n an die experimentellen Erfordernisse anpassen.

Elektroanalytische Untersuchungen von Elektrodenbeschichtungen, basierend auf dieser Matrix, wurden bereits mit einer Vielzahl von Mediatoren und unterschiedlichen Substraten durchgeführt.

S. Reitmeier³⁵ verwendete Viologen (Abb. 4) für Studien der reduktiven Debromierung von *meso*-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan. R. Demel³⁶ untersuchte die elektrochemische katalytische Dehalogenierung von 1,2-Dibromcyclohexan mit Porphyrinderivaten.

Ferrocen^{34,35,37}, als sehr stabiles und ideal reversibles Redoxsystem bekannt, diente oftmals als Modellschubstanz für Vorstudien zur Untersuchung neuer Filmstrukturen.

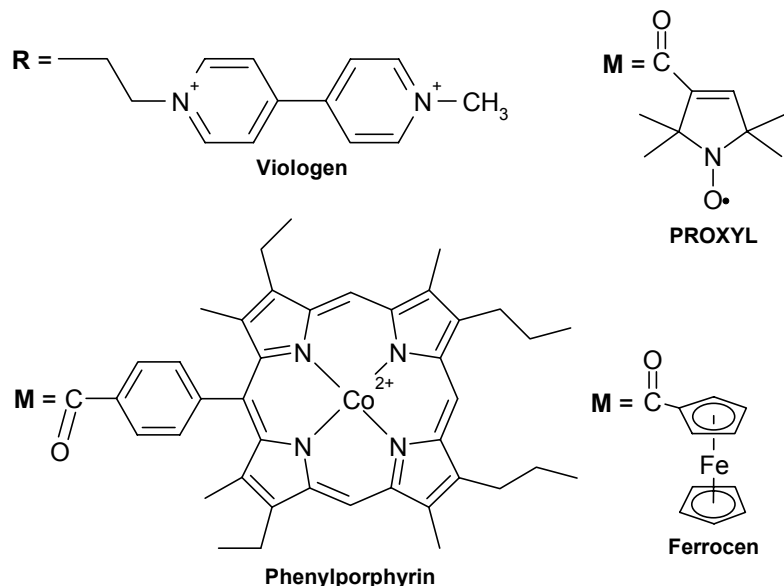


Abb. 4: Zur Siloxanmatrix kompatible Redoxmediatoren

Bis heute ist es nur wenigen Arbeitsgruppen weltweit gelungen, an modifizierten Elektroden präparative Redoxkatalysen mit Stoffumsätzen im Millimol-Bereich zu erzielen.

Erste Untersuchungen dazu wurden von J.B. Kerr³⁸ mit p-Nitrostyrol beschichteten Elektroden und von L. Coche³⁹ mit viologenmodifizierten Polypyrrolelektroden jeweils zur reduktiven Dehalogenierung von Dibromstilben unternommen. In beiden Fällen verloren die Elektroden im Verlauf der Elektrolyse jedoch erheblich an Aktivität.

Die Arbeitsgruppe von R. Scheffold⁴⁰ konnte an Kohlefilz, beschichtet mit einem aus Epoxidharz und einem Vitamin B₁₂-Derivat hergestelltem Polymer, die reduktive Kupplung von Ethyliodid mit Acrylnitril zu Valeronitril im präparativen Maßstab durchführen.

A. Deronzier⁴¹ gelang durch die Verwendung von 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolin-1-oxyl (PROXYL) substituiertem Polypyrrol, welches zuvor durch Elektropolymerisation auf Kohlefilz erhalten wurde, die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen mit bis zu 85 % (~0.1 mmol) Stoffausbeute.

Die Arbeitsgruppe von T. Osa verwendet als Matrix Polyacrylsäure (PAA, Abb. 5) mit 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO) als Redoxmediator zur Modifizierung von Graphitfilzelektroden⁴².

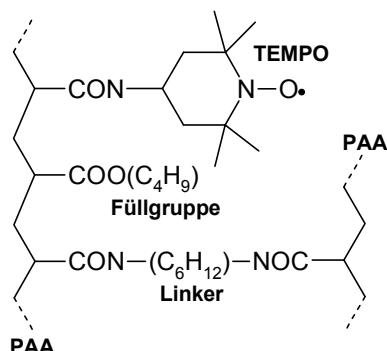


Abb. 5: Aufbau des TEMPO / PAA Elektrodenfilms nach T. Osa

Neben der Oxidation von Thiolen zu Disulfiden⁴³ gelangen damit auch enantio-selektive elektrochemische Oxidationen wie die Bildung von Lactonen aus methyl-substituierten Diolen⁴⁴, die selektive Kupplung von kondensierten Aromaten^{45,46} und die Trennung racemischer Alkohole⁴⁷. Bei allen Beispielen dient im Elektrolyten gelöstes (-)-Sparteine als chirale Base. Die Umsetzungen (Abb. 6) führten zu Produkten von erstaunlich hoher Enantiomerenreinheit.

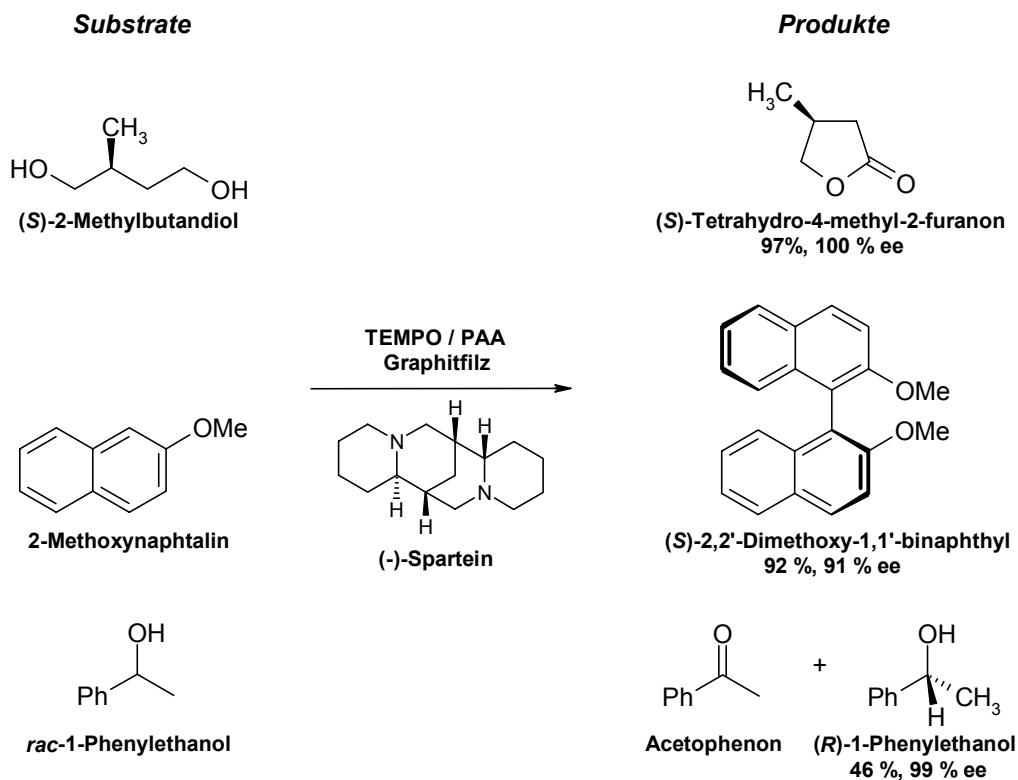


Abb. 6: Enantioselective Elektrosynthesen nach T. Osa

1.2 Themenstellung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit funktionalisierten Siloxanoligomeren zur Modifizierung von Graphitfilzelektroden. Neuere Erkenntnisse⁵³ sollen genutzt werden, den Aufbau der Elektrodenfilme und die Beschichtungstechniken im Hinblick auf chemische Beständigkeit, Langlebigkeit und Reproduzierbarkeit für präparative Elektrolysen zu verbessern.

Die Entfernung *aller* Si-H Bindungen am Matrixstrang soll die Lagerfähigkeit der modifizierten Elektroden ermöglichen. Dies ist nicht nur wichtig im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit der Beschichtungstechniken, sondern dient je nach Art der „Füllgruppen“ auch zur Steuerung der Polymerpolarität.

Zur Erhöhung der Matrixstabilität sollen Linker (Vernetzer) getestet werden. Eine Herausforderung dabei dürfte sein, einen Mittelweg zwischen größtmöglicher Stabilität aber dennoch diffusionsgängigen Polymeren zu finden.

Außerdem soll untersucht werden, ob zwischen den Elektrodenfilmen und den Materialoberflächen kovalente Bindungen zur merklichen Haftverstärkung aufgebaut werden können.

Zur Charakterisierung der Elektrodenbeschichtungen sollen neben der üblichen Cyclovoltammetrie, die Elementanalyse der Schichten durch XPS und die Fluoreszenzmikroskopie herangezogen werden.

Mit den gewonnenen Ergebnissen sollen geeignete PROXYL-Siloxanfilme auf Graphitfilzelektroden hergestellt und präparative Elektrolysen mit substituierten Benzyl- und α,β -ungesättigten Alkoholen durchgeführt werden. Neben Acetonitril und anderen geeigneten organischen Lösungsmitteln soll bevorzugt Wasser wegen seiner höheren Leitfähigkeit und besseren Umweltverträglichkeit als Solvens eingesetzt werden.

2 Funktionalisierte Siloxane zur Elektrodenbeschichtung

Die funktionalisierten Oligosiloxane dieser Arbeit bestehen aus einer Auswahl von Komponenten eines Baukastensystems, das insgesamt 22 Verbindungen enthält. Die Komponenten werden nach ihrer Funktion in sechs unterschiedliche Gruppen eingeteilt: *Grundmatrix*, *Mediatoren*, *Spacer*, *Füllgruppen*, *Vernetzer* und *Anker*. Dieses Kapitel beschreibt die Darstellung und die Eigenschaften der einzelnen Verbindungen sowie der Polymere.

2.1 Oligosiloxane als Grundmatrix

2.1.1 Eigenschaften, Verwendung und Darstellung von Siloxanen

Siloxane, die auch unter der Bezeichnung Silicone bekannt sind, zeichnen sich durch ihre besondere thermische Stabilität und Witterungsbeständigkeit aus und werden deshalb in den unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt. Die Produktpalette reicht von Hydrauliköl über Schmierstoffe bis hin zu Dichtungsmassen⁵⁴. Je nach Vernetzungsgrad der Oligomeren handelt es sich um niederviskose Flüssigkeiten, Öle, Fette, Kautschuke oder Harze.

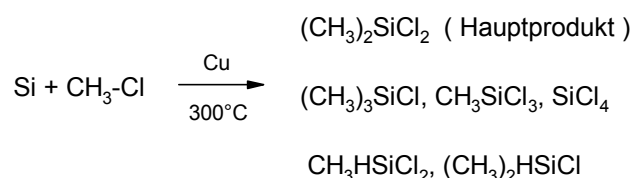
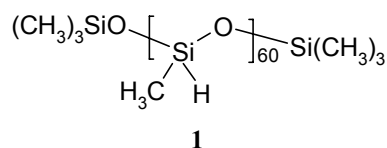


Abb. 9: Direkt- bzw. Rochow-Synthese von Methylsilanen

Die industrielle Darstellung erfolgt vor allem durch Direkt- bzw. Rochow⁵⁵-Synthese über Methylchlor- und Methylhydridochlorsilane (Abb. 9). Die Produkte werden destillativ getrennt, anschließend in gewünschter Zusammensetzung (co-)hydrolysiert und dabei gleichzeitig zu Polymeren kondensiert. Durch saure oder basische Äquilibration⁵⁶, einem speziellen Verfahren, können die Silicone in ihrer Zusammensetzung und ihrer Kettenlänge außergewöhnlich reproduzierbar variiert werden. Bei der Äquilibration erfolgt eine ständige Spaltung und Neubildung der Si-O Bindungen am Polymerstrang. Das sich einstellende thermodynamische Gleichgewicht bestimmt die resultierende Polymerenverteilung.

2.1.2 Das H-Siloxan

Als Ausgangsmaterial für unsere Zwecke dient das Hydrosiloxan **1** der Wacker GmbH Burghausen mit dem Produktnamen „H-Siloxan“. Diese Verbindung wird durch Äquilibrierung entsprechender Mengen Trimethylmonochlorsilan und Monomethylmonohydridodichlorsilan, die beide bei der Rochow-Synthese mit Ausbeuten von etwa 2 % anfallen, hergestellt.⁵⁷



Die Funktionalisierung von **1** erfolgt an den polaren Si-H Bindungen. Durch Übergangsmetallkatalysatoren wie PdCl₂ oder Hexachloroplatinsäure können terminale Alkene, die bereits die gewünschten Funktionalitäten tragen, durch Hydrosilylierungsreaktionen angebunden werden. Nähere Details werden in Abschnitt 2.5.1 diskutiert.

Das H-Siloxan **1** ist als Ausgangsmatrix zur Redoxmodifizierung von Elektroden hervorragend geeignet, da es über einen weiten Potentialbereich (-2.2 V bis +2.3 V gemessen an Pt in Acetonitril gegen Ag/AgCl) elektrochemisch inert ist. Außerdem wird die Elektroaktivität daran gebundener Redoxzentren nicht beeinflusst.^{33,34} Durch die üblichen Beschichtungstechniken wie spin-, dip-coating und Besprühen lassen sich auf porösem Kohleschaum³⁵, Filzmaterial⁵⁰ und GC-Flächen⁵² homogene Filme erzeugen.

2.2 Die Hilfsbausteine Spacer, Füllgruppen und Vernetzer

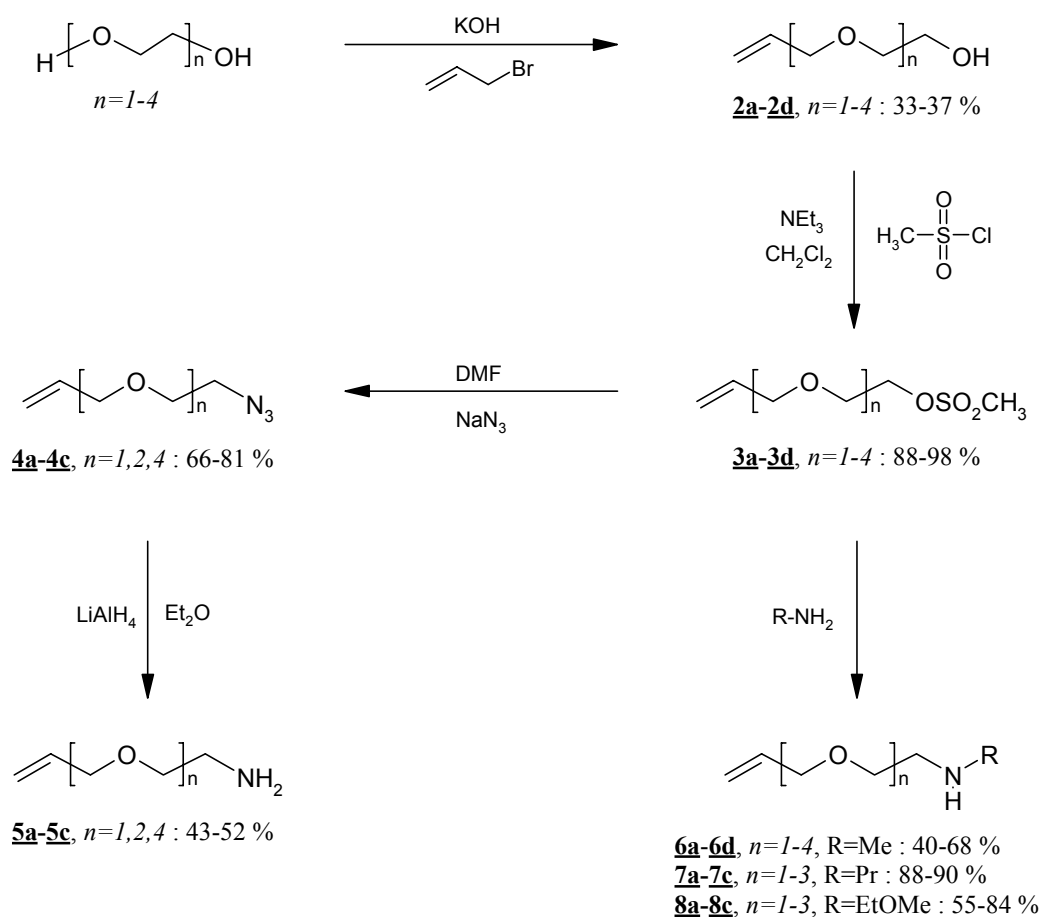
2.2.1 Spacer zwischen Matrix und Mediator

Zur Vermeidung von sterischen Hinderungen zwischen der Siliconmatrix und dem Redoxzentrum werden Spacer verwendet. Durch entsprechende Wahl dieser Spacer gelingt es, die schlechte Quellbarkeit der hydrophoben Siloxanfilme in polaren Solventien zu verbessern. Besonders Oligoethylenglykoleinheiten begünstigen aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften und ihres Raumbedarfs beim Kontakt mit Lösungsmitteln Diffusionsvorgänge innerhalb der Polymerschicht und haben sich in zahlreichen früheren Arbeiten bereits bewährt.^{35,36,37,50,53} Ähnliche Überlegungen bewegten E.

Bayer⁵⁸ zur Modifizierung der Polystyrolmatrix mit PEG zur Merrifield-Peptidsynthese.

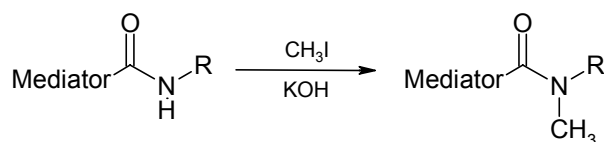
Durch die Polaritätserhöhung steigen auch die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen. Dies ermöglicht die Herstellung dicker und dennoch stabiler Elektrodenfilme.⁵⁰ Eine allzu große Zahl an Ethylenoxyeinheiten wirkt sich allerdings negativ aus, da der Film dann leichter durch das Solvens von der Elektrodenoberfläche abgelöst wird.^{37,53}

Zur Anbindung müssen die Spacermoleküle eine endständige Doppelbindung zur Hydrosilylierung besitzen und eine weitere funktionelle Gruppe zur Verknüpfung mit den Mediatoren. Neben der Hydroxyfunktion haben sich Aminogruppen wegen ihrer stärkeren Nucleophilie und der damit möglichen Bildung hydrolysestabiler Carbonsäureamide bewährt.⁵³



Die Darstellung erfolgt ausgehend vom entsprechenden (Oligo)ethylenglykol durch Umsetzung mit Allylbromid und Kaliumhydroxid als Base nach C.F.H. Allen und J.W. Gates⁵⁹. Die Ausbeuten von **2a-2d** betragen nur ca. 35 %, da die Diole teilweise beidseitig alkyliert werden. Das entstehende Produktgemisch kann jedoch durch zwei aufeinanderfolgende Extraktionen leicht getrennt werden. Anschließend wird die

Hydroxygruppe nach bekannter Methode^{60,61} mit Methansulfonsäurechlorid in das Mesylat als hervorragende Abgangsgruppe überführt. Die mit hohen Ausbeuten entstehenden Methansulfonsäureester **3a-3d** sind farblose bis schwach gelb gefärbte Öle, die bei Feuchtigkeitsausschluss stabil sind. Die primären Amine **5a-5c** lassen sich daraus durch Reduktion der einfach zugänglichen Alkylazide **4a-4c** mit LiAlH_4 herstellen. Dieser Syntheseweg entspricht einer in der Literatur oft anzutreffenden Vorgehensweise^{62,63} zur Darstellung von primären Aminen aus Alkoholen. Bei der Verwendung von **5a-5c** zusammen mit der Matrix **1** und Ferrocencarbonsäure als Mediator für elektroanalytische Versuche stellte sich jedoch heraus, dass sich das Amidproton extrem negativ auf die Polymereigenschaften auswirkt. Die Verbindungen sind sehr klebrig, lassen sich nur schwer gleichmäßig durch spin-coating auf Oberflächen auftragen und zeigen schlechte Haltbarkeit.

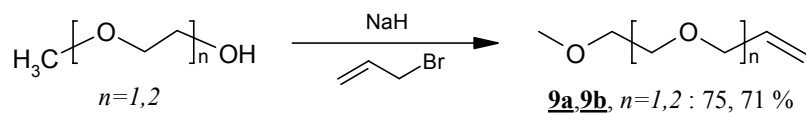


Nachträgliche N-Alkylierung der Amide mit Methyljodid⁶⁴ jedoch führte zu hervorragenden Elektrodenbeschichtungen. Deshalb erscheint es sinnvoller, direkt sekundäre Aminospacer mit verschiedenen Resten R herzustellen. Dies gelingt in einer Stufe mit guten Ausbeuten durch nucleophile Substitution der Methansulfonsäureester mit wässriger Methylamin-, 2-Methoxyethylaminlösung oder reinem Propylamin. Die nötigen Reaktionstemperaturen von mindestens 60 °C erfordern wegen der Flüchtigkeit der eingesetzten Amine die Durchführung in einem Druckgefäß. Zahlreiche Beispiele für die Umsetzung von Methylamin mit anderen Mesylaten in Ethanol sind in der Literatur beschrieben.^{65,66} Die Ausbeuten betragen dort bis zu 90 %. Mit den Estern **3a-3d** können nur 10-15 % der Produkte **6a-6d** isoliert werden. Die Reaktion mit 2-Methoxyethanol in Pyridin⁶⁷ zu **7a-7c** liefert ähnliche Ergebnisse. Die Verwendung von wässrigen Lösungen erwies sich somit als die effektivste und kostengünstigste Methode. In Gegenwart von Propylamin und Ethanol⁶⁸ als Solvens findet mit **3a-3d** erstaunlicherweise keine Reaktion statt. In reinem Propylamin jedoch können **8a-8c** in hohen Ausbeuten von ca. 90 % isoliert werden.

Alle sekundären Aminospacer liegen nach Destillation über NaH als farblose Flüssigkeiten vor. Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse, IR-, ¹H-NMR und Massenspektroskopie.

2.2.2 Füllgruppen

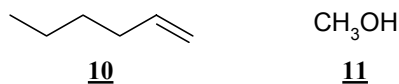
Als Füllgruppen werden Substituenten an der Siloxanmatrix bezeichnet, die zur Absättigung unerwünschter Si-H Bindungen dienen und zur Erhöhung der Solvation beitragen. In früheren Arbeiten wurde **9b** bereits als Füllgruppen verwendet.^{37,50}



Die Belegungsdichte lag aber nur bei maximal zehn Füllgruppen pro H-Siloxan. Diese Elektrodenfilme waren mäßig stabil und lösten sich relativ rasch von der Elektrode ab. Bei Verwendung von bis zu 50 Einheiten steigen jedoch die Wechselwirkungskräfte aufgrund der Molekülmassenzunahme und dürften diesen negativen Effekt mehr als kompensieren. Außerdem werden die Polymere und beschichtete Elektroden ohne Veränderung ihrer Eigenschaften praktisch unbegrenzt lagerfähig.

Die Ethylenglykole **9a**, **9b** mit endständiger Methylgruppe wurden in Anlehnung an die Vorschrift von T.N. Mitchell und K. Heesche-Wagner⁶⁹ aus den käuflichen Ethylenglykolmonomethylethern durch Alkylierung mit Allylbromid und NaH als Base hergestellt.

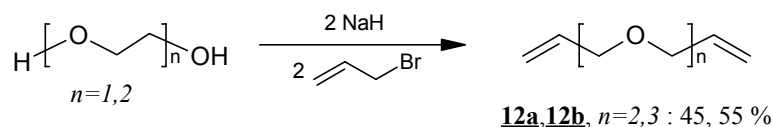
Je nach Elektrolytpolarität kann darüber hinaus auch eine Alkylkette wie 1-Hexen **10** als Füllgruppe zum Einsatz kommen. Gerade in Acetonitril oder THF ist eine Mischbelegung zur Absättigung der Si-H Bindungen zusammen mit **9a** oder **9b** denkbar, um eine optimale Solvatisierung der Filmschicht und die Diffusionsgängigkeit für weniger polare Substrate zu gewährleisten.



Methanol **11** kann ebenfalls benutzt werden, die dabei entstehenden Methoxygruppen an den Siliziumatomen sind aber substitutionslabil. Bereits durch Wasserspuren werden Vernetzungsreaktionen möglich. Die Lagerfähigkeit der Polymerlösung wird stark eingeschränkt.

2.2.3 Vernetzer

Die wohl effektivste Möglichkeit, dem Polymergerüst mehr Stabilität zu verleihen, besteht in der Verwendung von Vernetzermolekülen (Linker), die zwei Oligosiloxanstränge untereinander verbinden.



Dazu dienen die wiederum lösungsmittelähnlich gehaltenen Ethylenglykoldiallylether **12a** und **12b**, die nach einer modifizierten Literaturvorschrift von Y. Nichols⁷⁰ aus dem entsprechenden Ethylenglykol durch Alkylierung mit Allylbromid und NaH als Base erhalten werden.

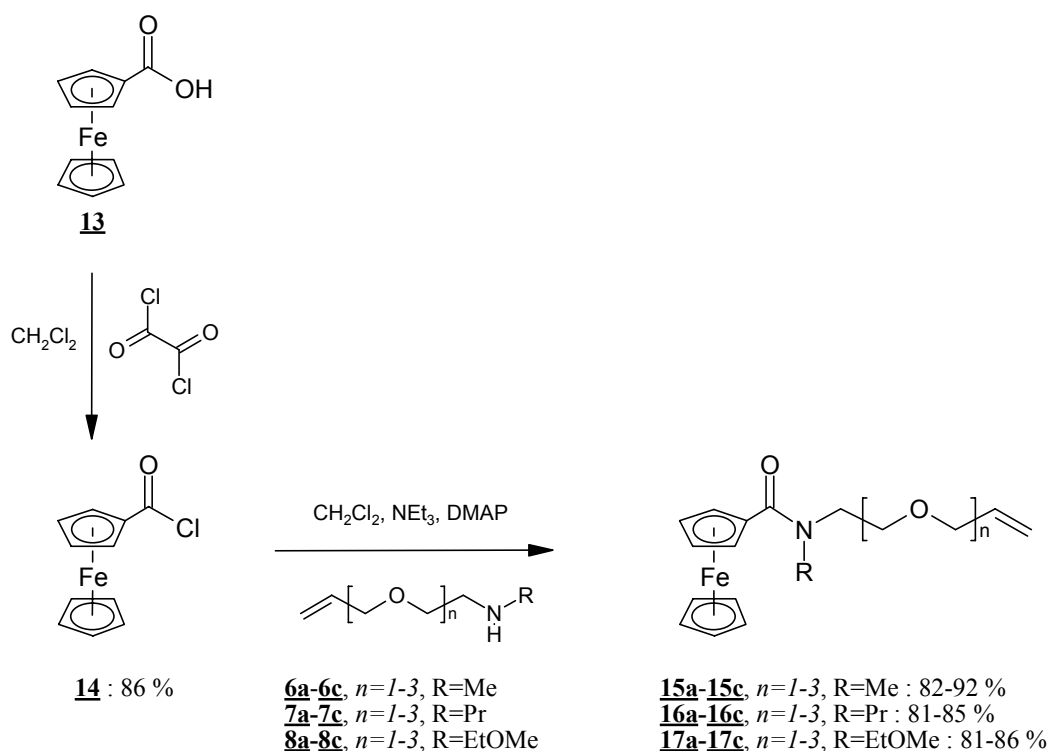
Experimente haben gezeigt, dass ab einem Vernetzer / Matrix Verhältnis von 2:1 das Polymer teilweise aus der Reaktionslösung ausfällt und somit für die hier angesprochene Verwendung unbrauchbar wird.

2.3 Mediatoren

2.3.1 Ferrocencarbonsäurederivate

Ferrocen wurde erstmals 1952 von J.A. Page und G. Wilkinson⁷¹ anodisch zum Ferrociniumkation oxidiert. Eine Vielzahl von Ferrocenderivaten^{72,73} wurde inzwischen elektrochemisch untersucht. Die Oxidation erfolgt reversibel als schnell stattfindender Elektronenübergang. Beide Oxidationsstufen sind in organischen Lösungsmitteln sowie in sauren wässrigen Elektrolyten völlig stabil. Vor allem für Vorstudien zur Untersuchung neuer Elektrodenbeschichtungen sind Ferrocenderivate deshalb von großem Interesse.^{32,33,37}

Die Darstellung der für unsere Zwecke geeigneten Ferrocencarbonsäurederivate erfolgt über zwei Stufen. Zuerst wird durch Umhalogenierung mit Oxalylchlorid nach H.-J. Lorkowski⁷⁴ aus käuflicher Ferrocencarbonsäure **13** das Ferrocencarbonsäurechlorid **14** hergestellt.



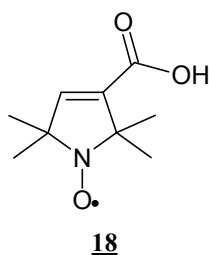
Im Gegensatz zur Reaktion mit PCl_3 ⁷⁵, PCl_5 ⁷⁶ oder SOCl_2 ⁷⁶ entsteht das Produkt mit sehr guter Ausbeute und in hoher Reinheit. Anschließend wird **14** mit den Aminospacern **6a-6c**, **7a-7c** und **8a-8c** in Anwesenheit von Triethylamin und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) zu den Ferrocencarbonsäureamiden **15a-15c**, **16a-16c** und **17a-17c** umgesetzt. Alle Verbindungen sind orangerote Öle. Die Cyclovoltammogramme zeigen ideal reversible Peaks.

Tab. 1: Oxidationspotentiale der Ferrocencarbonsäureamide **15a-15c**, **16a-16c** und **17a-17c**, 10^{-3} M in Acetonitril, gemessen an Pt, geeicht gegen Ferrocen

Substituent	n = 1	n = 2	n = 3
R = Me	+ 126 mV	+ 107 mV	+ 117 mV
R = Propyl	+ 116 mV	+ 94 mV	+ 117 mV
R = EtOMe	+ 126 mV	+ 116 mV	+ 112 mV

Die Oxidationspotentiale (Tab. 1) liegen zwischen +94 mV und +126 mV. Die Werte unterscheiden sich zwar geringfügig, zeigen aber keine einheitliche Tendenz in Bezug auf R oder n.

2.3.2 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl



Das 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl (3-Carboxy-PROXYL) **18** gehört zur Stoffklasse der Nitroxylradikale. Freie organische Radikale dieses Typs wurden 1956 erstmals von M. Rogers⁷⁷ in Lösung nachgewiesen. Synthetisch zugänglich sind organische Nitroxyle über die Oxidation der entsprechenden sekundären Amine oder Hydroxylamine.⁷⁸ Die Stabilität ihrer beiden Redoxzustände, die rasche und ideal reversible Umsetzung an der Elektrode und die selektive Produktbildung mit verschiedenen Substratmolekülen machen sie zu einem interessanten Werkzeug der elektrochemischen Redoxkatalyse. Sie werden entweder stöchiometrisch oder katalytisch zur Oxidation von primären und sekundären Alkoholen, primären Aminen, Ketonen, Mercaptanen und aromatischen Alkoholen verwendet.^{43,79} Das eigentliche Reagens stellt das Nitrosoniumion dar, welches durch elektrochemische Oxidation aus dem neutralen Radikal gebildet wird.

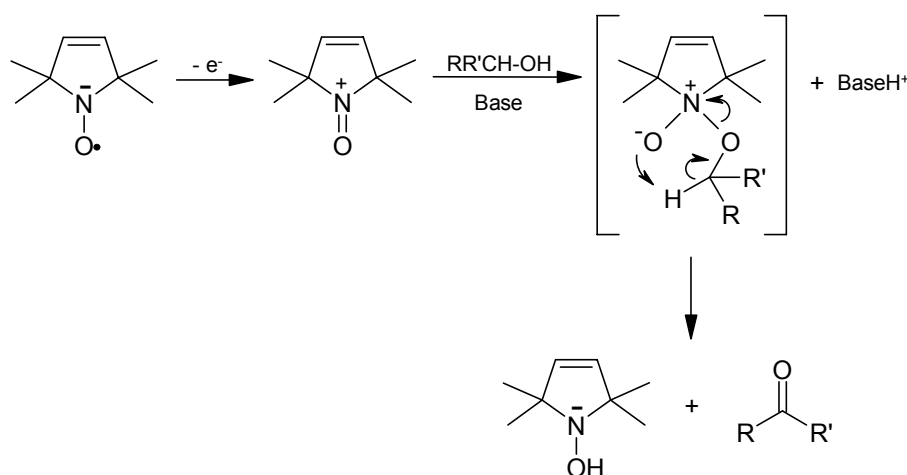
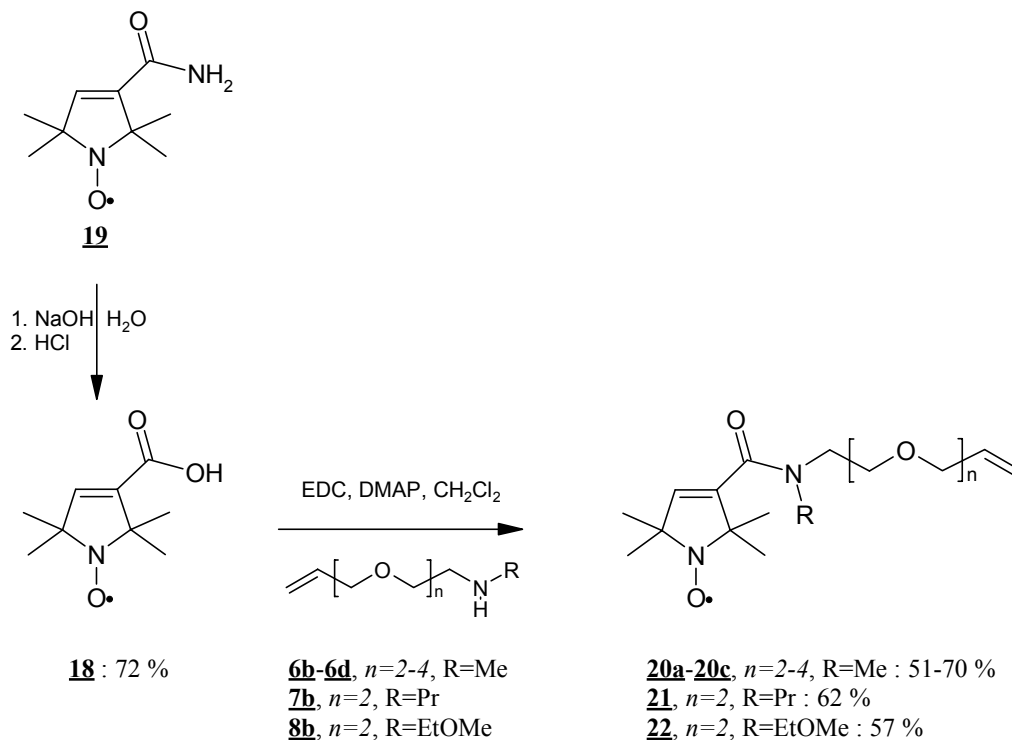


Abb. 10: Mechanismus der PROXYL-katalysierten Alkoholorxidation

Im zweiten Schritt des Mechanismus⁸⁰ findet die nucleophile Addition des Substrats, hier ein primärer oder sekundärer Alkohol, an den Stickstoff der azaheterologen Carbonylgruppe statt. Nach der Redoxreaktion, einer formalen Hydridübertragung, entsteht ein Hydroxylamin und als Produkt ein Aldehyd oder Keton.

Die Darstellung des 3-Carboxy-PROXYL **18** über die Favorski-Umlagerung von 4-Oxo-TEMPO ist in der Literatur beschrieben.⁸¹ Wir erhielten **18** ausgehend von käuflichem 3-Carbamoyl-PROXYL **19** durch Hydrolyse mit wässriger Natriumhydroxidlösung.



Zur Darstellung der PROXYL-Redoxarme **20a-20c**, **21**, **22** wird die Carbonsäure mit Hilfe des bewährten Kupplungsreagens N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethyl-carbodiimid (EDC) und DMAP als Katalysator mit den Aminospacern **6b-6d**, **7b** und **8b** zu den Amiden umgesetzt. EDC bietet gegenüber dem früher verwendeten DCC^{35,50,82} (Dicyclohexylcarbodiimid) den Vorteil, dass der entsprechende Harnstoff wasserlöslich ist, und somit durch Extraktion sehr leicht und vollständig abgetrennt werden kann. Alle PROXYL-Redoxarme sind orangefelbe Öle.

Tab. 2: Oxidationspotentiale der PROXYL Redoxspacer **20a-20c**, **21** und **22** in Acetonitril, *c* = 10⁻³ M, geeicht gegen Ferrocen

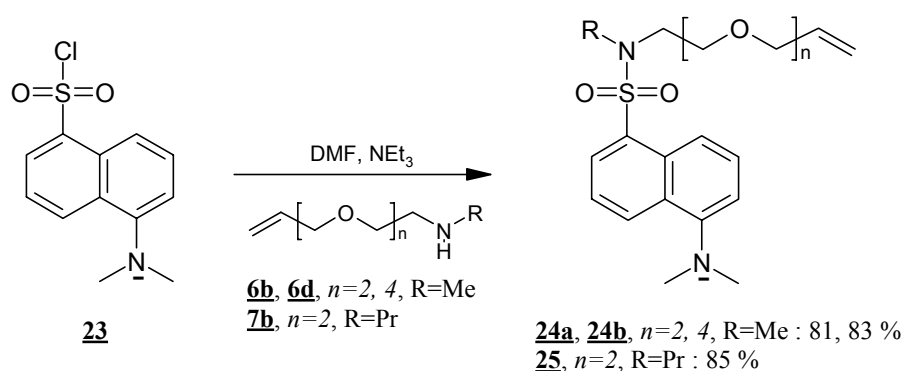
Substituent	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4
R = Me	+ 452 mV	+ 455 mV	+ 452 mV
R = Propyl	+ 449 mV	-	-
R = EtOMe	+ 463 mV	-	-

Die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ der Verbindungen, gemessen in Acetonitril an Platin und geeicht gegen Ferrocen, liegen zwischen +449 mV und +463 mV (Tab. 2). Erwartungsgemäß sind die Peaks der Cyclovoltammogramme ideal reversibel, die Potentiale aufgrund des schwächeren –I und –M Effekts der dialkylierten Amide weniger positiv als beim 3-Carbamoyl-PROXYL (+472 mV gegen Ferrocen) und 3-Carboxy-PROXYL (+507 mV gegen Ferrocen).

2.4 Fluoreszenzfarbstoffe

Die Fixierung von Fluoreszenzfarbstoffen an das H-Siloxan ermöglicht die visuelle mikroskopische Betrachtung von Beschichtungen auf Materialoberflächen zur Abschätzung von Belegungsdichte und Verteilung. Die Farbstoffe sollen analog zu den Ferrocen- bzw. PROXYL-Redoxarmen mit den Aminospacern an die Matrix gebunden werden. Ein ideal reversibles elektrochemisches Redoxsystem als Chromophor wäre wünschenswert um eine zweite unabhängige Messmethode zur genauen Bestimmung der Belegungsdichte nutzen zu können.

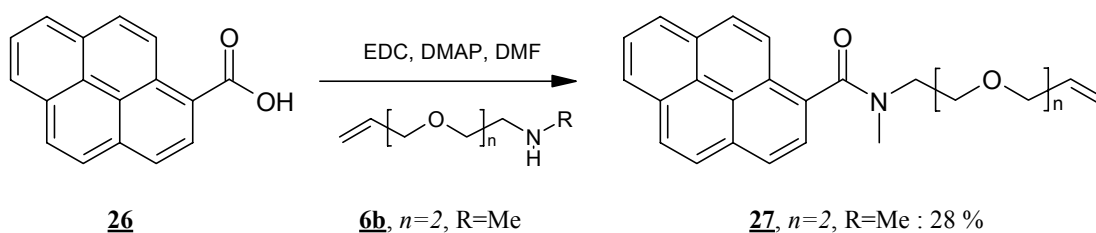
2.4.1 Dansylchlorid



Das Dansylchlorid **23** wird vor allem in der Biochemie zur Analyse von Peptiden und Proteinen verwendet. Dabei werden die freien Aminofunktionen mit **23** zu fluoreszierenden Sulfonsäureamiden umgewandelt. Anhand der Emissionsintensität können diese quantitativ bestimmt werden. Weitere, aus dem Spektrum ablesbare Informationen wie die Lebensdauer des angeregten Zustands und die Quantenausbeute, geben Aufschluss über die chemische Umgebung der derivatisierten Aminogruppen.⁸³

Für unsere Zwecke wird das Dansylchlorid in Anlehnung an eine Vorschrift von H. Kondo⁸⁴ mit den Aminospacern **6b**, **6d** und **7b** umgesetzt. Die Produkte **24a**, **24b** und **25** sind hellgrüne, stark fluoreszierende Öle. Bei Lichtzutritt erfolgt Braunfärbung nach wenigen Tagen. Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen zeigen keine ideal reversiblen Peaks. Frühere Versuche haben bereits gezeigt, dass sich das System hervorragend als Chromophor für fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen eignet.⁵³

2.4.2 Pyrencarbonsäure



Die Darstellung des Pyrencarbonsäurederivats **27** gelingt direkt aus der käuflichen 1-Pyrencarbonsäure **26** mit EDC als Aktivierungsreagens in Gegenwart des Katalysators DMAP. Da das Edukt in den gängigen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist, kommt als Solvens nur DMF in Frage. Das Produkt **27** ist ein zähes, braunes Öl. In verdünnter Lösung zeigt die Verbindung blaue Fluoreszenz.

Die Messung des Cyclovoltammogramms in Acetonitril bestätigt einen reversiblen Elektronentransfer des Pyrensystems. Das Halbstufenpotential liegt jedoch mit -2.01 V (gegen Ag/AgCl) relativ nah an der Grenze des Messfensters von Acetonitril (ca. -2.2 V bis $+2.5$ V). Die geflossene Ladungsmenge erlaubt deshalb keine verlässlichen Aussagen mehr über die Zahl der vorhandenen Pyrenmoleküle auf einer modifizierten Elektrode. Somit ist das gewünschte Ziel, mit diesem Mediator neben fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen zur Optimierung der Beschichtungshomogenität auch die Belegungsdichte durch Elektroanalytik zu bestimmen, nur begrenzt zu erreichen.

2.5 Funktionalisierung des H-Siloxans

2.5.1 Die Hydrosilylierung

Ein möglicher Mechanismus der katalytischen Hydrosilylierung, formal die Addition der Siliziumwasserstoffbindung an ein Alken und ähnlich der Hydroborierung, wurde

erstmals von A.J. Chalk und J.F. Harrod⁸⁵ vorgeschlagen (Abb. 11). Dieser basiert auf der klassischen Übergangsmetallkomplexchemie.

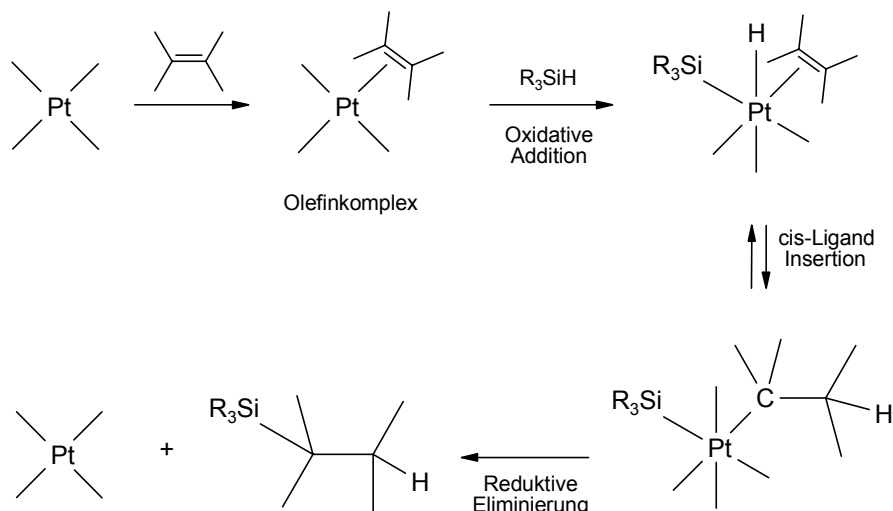
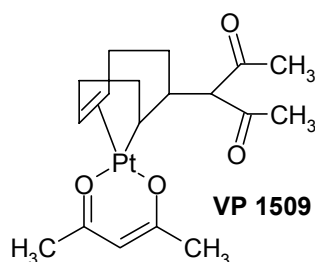


Abb. 11: Mechanismus der katalytischen Hydrosilylierung

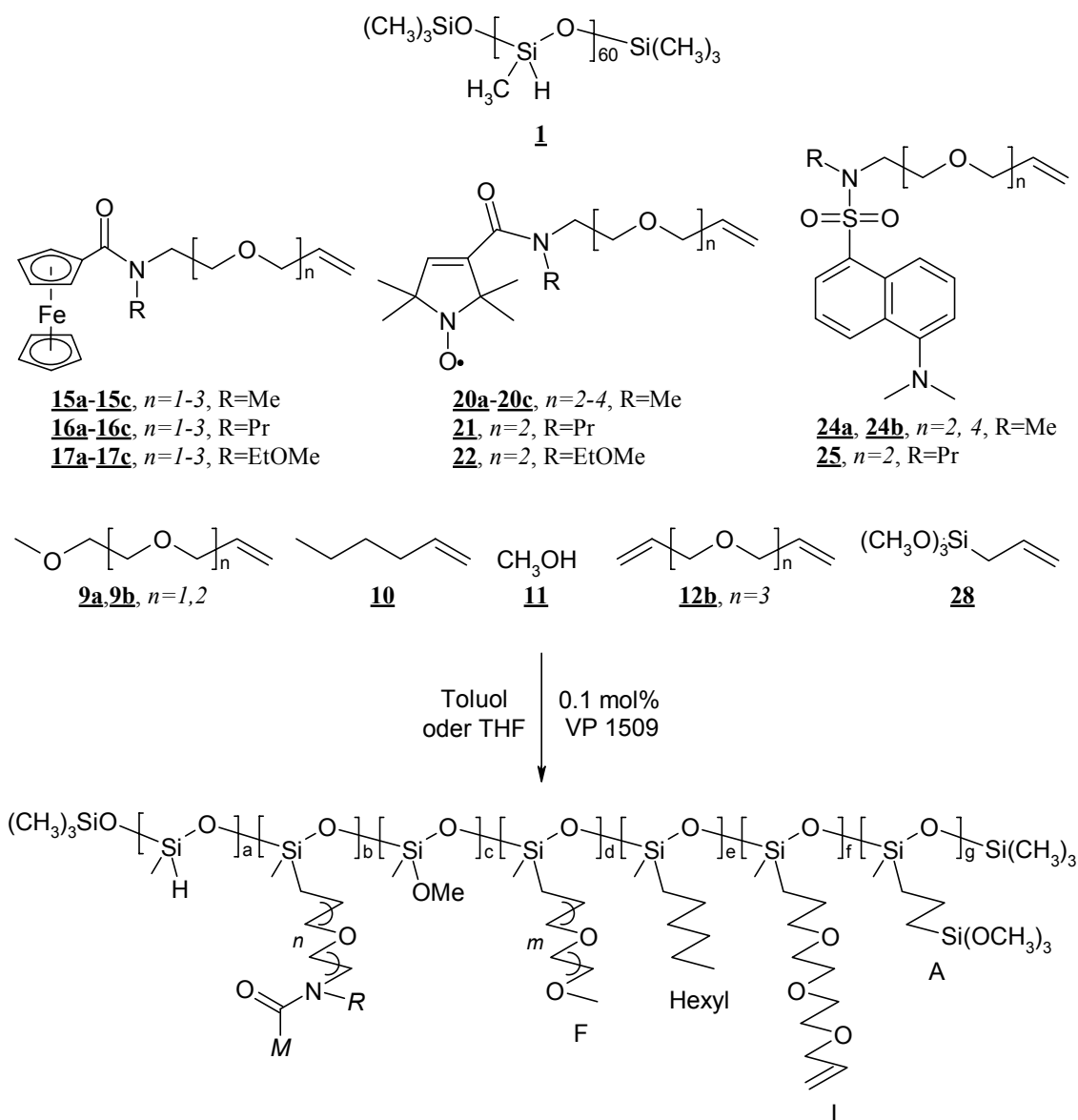
In neueren Veröffentlichungen von L.N. Lewis^{86,87} dagegen wird ein Mechanismus unter Beteiligung von kolloidalem Pt^0 als dem eigentlich katalytisch wirksamen Reagens postuliert. Mögliche Nebenreaktionen wie die Polymerisation, Isomerisierung oder Reduktion des eingesetzten Alkens, können durch moderate Reaktionstemperaturen von max. 80 °C weitgehend verhindert werden. Selbstverständlich muss unter striktem Feuchtigkeitsausschluss und mit absoluten Lösungsmitteln gearbeitet werden, da die Si-H Bindungen in Gegenwart des Katalysators mit Wasser unter H_2 Abspaltung zu Si-OH Gruppen reagieren. Diese wiederum kondensieren fortschreitend und unkontrollierbar zu unbrauchbaren Vernetzungsprodukten.



Als Hydrosilylierungskatalysator hat sich besonders der Wacker Pt(II) Komplex „VP 1509“ wegen seiner guten Löslichkeit in organischen Solventien und seiner hohen Turnoverrate von ≤ 1000 in zahlreichen früheren Arbeiten bewährt.^{37,50,52,53} Das Platinatom des Komplexes ist von einem zweizähligen Acetylaceton Liganden, vom π -System und einer C-Pt σ -Bindung des Cyclooctens koordiniert.

2.5.2 Darstellung der Oligomeren zur Elektrodenbeschichtung

Zur Herstellung der teil- bzw. vollständig funktionalisierten Oligosiloxane wird das H-Siloxan **1** zusammen mit einem der Mediatorarme (**15a-15c**, **16a-16c**, **17a-17c**, **20a-20c**, **21**, **22**, **24a-24b**, **25**) und den gewünschten Hilfsbausteinen (Füllgruppen **9a**, **9b**, **10**, **11**, Linker **12b** oder Anker **28**) im entsprechenden Molverhältnis in absolutem Toluol oder THF gelöst.



Bezeichnung : $\text{Si}_{60} \text{H}_a (\text{M}-n-\text{R})_b (\text{OMe})_c (\text{F}-m)_d (\text{Hexyl})_e \text{L}_f \text{A}_g$

Parameter : $M = \text{F}$ für Ferrocen, P für PROXYL, D für Dansyl

$R = \text{Me}$ (Methyl), Pr (Propyl), EtOMe (Ethylenmethoxy)

m, n entsprechend der Kettenlänge

Abb. 12: Die Komponenten des Baukastens zur Hydrosilylierung und Bezeichnungsdefinition der hergestellten Polymere

Die Reaktionsdauer variiert je nach Anzahl der Hydrosilylierungen zwischen 6 und 12 Stunden, und kann am Abnehmen der SiH-Bande im IR-Spektrum verfolgt werden. Der Anker **28** (Trimethoxyallylsilan) dient zur späteren kovalenten Anbindung der Polymerfilme auf vorbehandelten, oxidierten Oberflächen (Abschnitt 3.4.1).

Die Verwendung von Methanol **11** als Füllgruppe führt zur Braunfärbung der Reaktionslösung und macht eine mindestens 15fach höhere Katalysatorkonzentration zur Hydrosilylierung aller Reaktionspartner notwendig. Deshalb wird die Absättigung der Si-H Bindungen mit **11** vorzugsweise erst nach bereits erfolgter Umsetzung mit den anderen Komponenten durchgeführt.

Zur besseren Übersicht werden die dargestellten Polymere durch eine systematische Summenformel (Abb. 12) bezeichnet. Diese Konvention wird im Laufe der Arbeit beibehalten. Die folgende Tabelle (Tab. 3) gibt einen Überblick über alle hergestellten Siloxanoligomere. Die erhaltenen Lösungen können direkt zum spin-coating oder nach dem Verdünnen mit CH₂Cl₂ zur Beschichtung von Filzelektroden verwendet werden.

Tab. 3: Bezeichnung und Molmassen der dargestellten Oligosiloxane

systematische Bezeichnung	Nr.	Molmasse [g/mol]
<i>Ferrocensubstituierte Siloxane</i>		
Si ₆₀ H ₅₀ (F-2-EtOMe) ₁₀	29	8003
Si ₆₀ H ₅₀ (F-2-Me) ₁₀	30	7563
Si ₆₀ H ₅₀ (F-3-Me) ₁₀ L _{0.5}	31	8096
Si ₆₀ (F-3-Me) ₁₀ (OMe) ₅₀ L _{0.5}	32	9597
<i>PROXYL-substituierte Siloxane</i>		
Si ₆₀ (P-2-Me) ₁₀ (OMe) ₅₀ L _{0.25} A ₁	33	8915
Si ₆₀ (P-2-Me) ₁₀ (OMe) ₅₀ A ₁	34	8869
Si ₆₀ (P-3-Me) ₁₀ (OMe) ₅₀ L _{0.5} A ₂	35	9565
Si ₆₀ H ₁₀ (P-2-Pr) ₁₀ (OMe) ₂₅ (F-2) ₁₅ L _{0.1}	36	10608
Si ₆₀ (P-4-Me) ₁₀ (F-1) ₅₀	37	13793
Si ₆₀ (P-4-Me) ₁₀ (F-1) ₅₀ L ₂	38	14166
Si ₆₀ (P-4-Me) ₁₀ (F-2) ₅₀	39	15996
Si ₆₀ (P-2-Me) ₁₀ (F-1) ₅₀	40	12912
Si ₆₀ (P-2-Pr) ₁₀ (F-1) ₂₅ (Hexyl) ₂₅	41	12393
Si ₆₀ (P-4-Me) ₁₀ (F-2) ₅₀ A _{0.5}	42	16077

$\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}\text{L}_{0.5}$	<u>43</u>	16089
$\text{Si}_{60}(\text{P-2-Pr})_{10}(\text{Hexyl})_{50}$	<u>44</u>	11593
<i>Fluoreszierende Siloxane</i>		
$\text{Si}_{60}(\text{D-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}$	<u>45</u>	16667
$\text{Si}_{60}\text{H}_{50}(\text{D-2-Me})_{10}$	<u>46</u>	7635
$\text{Si}_{60}(\text{D-2-Me})_{10}(\text{OMe})_{50}\text{L}_{0.5}$	<u>47</u>	9470

Die Isolierung der Oligomeren gelingt durch Abziehen des Lösungsmittels unter Schutzgasatmosphäre. Die Ferrocen- und PROXYL-Siloxane **29-44** sind schwach gelb, die Dansyl-modifizierte Siloxane **45-47** grüngelb gefärbt. Ihre Konsistenz ist je nach Zusammensetzung und Vernetzungsgrad gel- bis gummiartig. Polymere ohne freie Si-H Bindungen, mit Vernetzungen und den Füllgruppen **9b** (F-2) und **10** (Hexyl) neigen dazu, sich nach gründlichem Trocknen in keinem Solvens mehr auflösen zu lassen. Dazu zählen insbesondere die Verbindungen **38**, **39**, **41-44**, und **45**.

Die Charakterisierung der Oligosiloxane erfolgte durch IR und ^1H -NMR Spektroskopie. Für die IR-Untersuchung werden die Polymere direkt aus der Reaktionslösung durch spin-coating auf eine NaCl Platte aufgetragen und im Stickstoffstrom getrocknet.

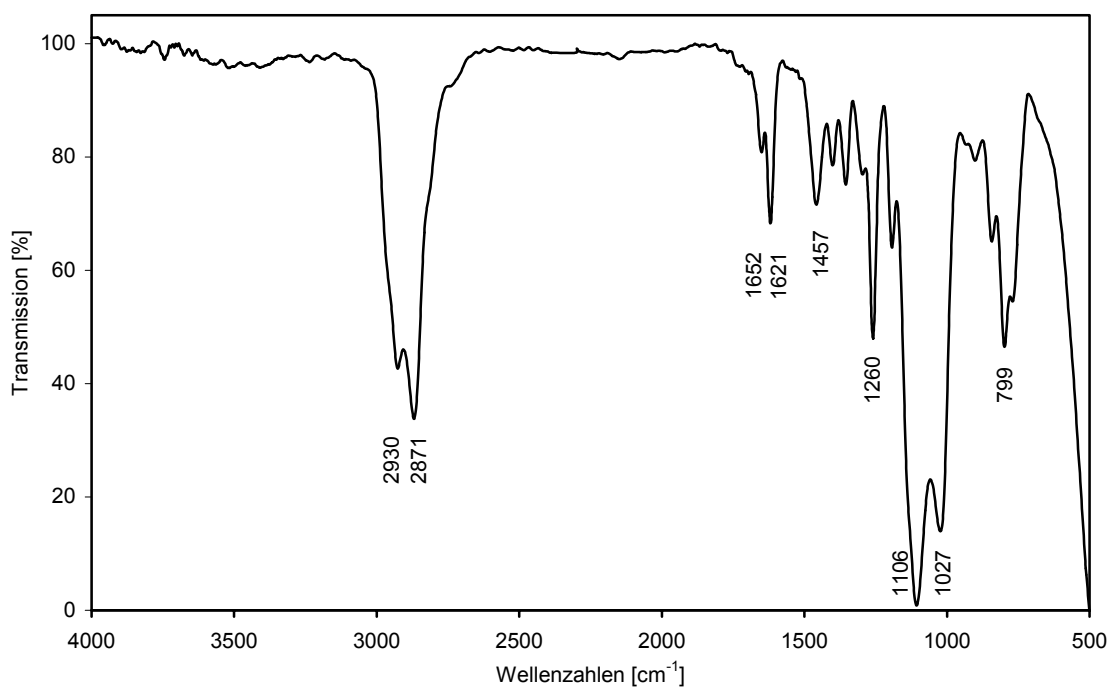


Abb. 13: IR-Spektrum von **43**

Abb. 13 zeigt das IR-Spektrum des Polymerfilms **43**. Bei 2930 cm^{-1} und 2871 cm^{-1} erscheinen die aliphatischen C-H Valenzschwingungen. Die C=O und C=C Absorptionen sind bei 1652 cm^{-1} bzw. 1621 cm^{-1} zu finden. Die charakteristischen C-O-C Banden der Ethylenoxyeinheiten liegen bei 1106 cm^{-1} und 1027 cm^{-1} . Die verschwundene Si-H Valenzschwingung des H-Siloxans **1** bei 2154 cm^{-1} bestätigt eine vollständige Belegung von **43** mit Seitengruppen.

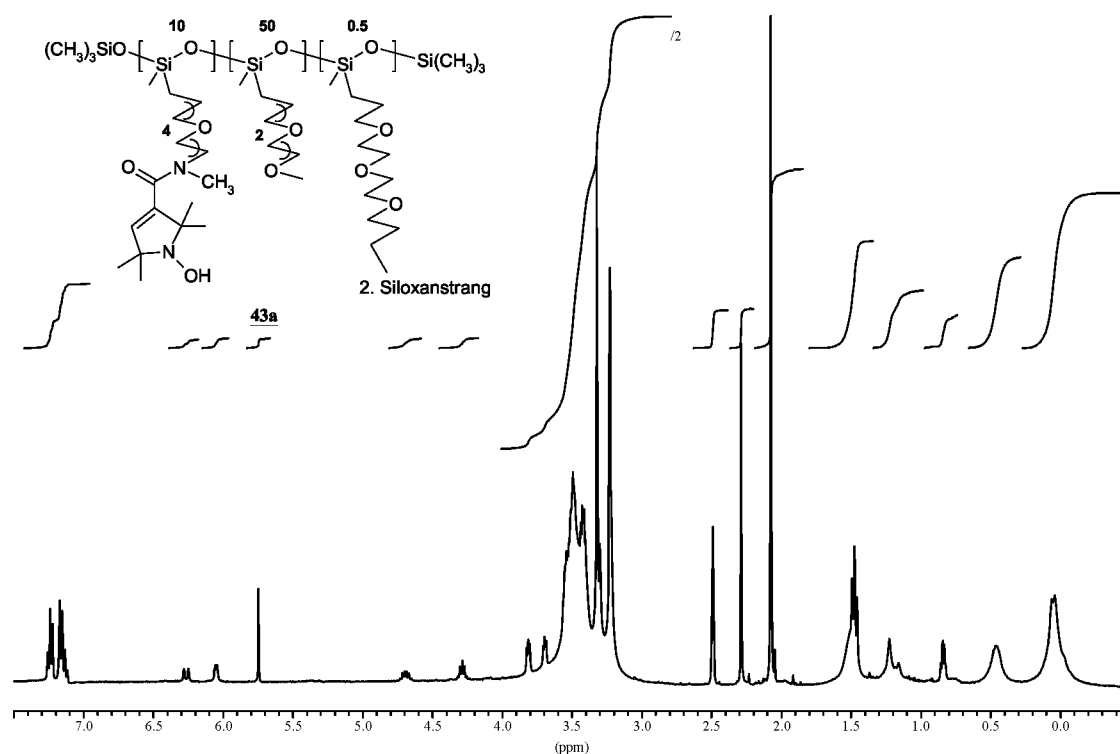


Abb. 14: 400 MHz ^1H -NMR Spektrum von **43a** in DMSO-d_6

Um von den PROXYL-Siloxanen auswertbare ^1H -NMR Spektren zu erhalten ist es notwendig das Radikal zuvor z.B. mit Natriumdithionit⁸⁸ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) zum Hydroxylamin zu reduzieren. Um die Polymere vollständig in Lösung zu halten, wird nach der Aufarbeitung direkt DMSO-d_6 hinzugegeben und die störenden Lösungsmittel im Vakuum weitgehend entfernt.

Das ^1H -NMR Spektrum von **43a** (PROXYL-Siloxan **43** mit reduzierten Mediatorarmen) ist in Abb. 14 dargestellt. Tab. 4 enthält die chemischen Verschiebungen der Signale mit den Strukturelementen, die eindeutig zugeordnet werden können.

Die ^1H -NMR spektroskopische Untersuchung des H-Siloxan **1** zeigte, dass das Edukt nicht 60, sondern durchschnittlich 56 Si-H Einheiten enthält. Für das Integral des breiten $-\text{SiCH}_3$ Signals bei 0.05 ppm im Spektrum von **43a** wird deshalb ein Wert von

186 statt der 198 Protonen für 60 Einheiten angenommen. Alle anderen Integrale beziehen sich auf diesen Wert.

Tab. 4: Chemische Verschiebungen und zugehörige Strukturelemente von **43a**

δ [ppm]; Anzahl Protonen (Theorie)	Strukturelement
0.05; 186 H (198)	-SiCH $\underline{\text{H}}$ ₃
0.46; 109 H (120)	-SiCH $\underline{\text{H}}$ ₂ -
1.20; 86 H (120)	-SiCH ₂ CH $\underline{\text{H}}$ ₂ -
1.47; 125 H (120)	-NC(CH $\underline{\text{H}}$ ₃) ₂
4.70; 10 H (10)	-N-OH $\underline{\text{H}}$
6.05; 10 H (10)	=CH $\underline{\text{H}}$ -
3.12-3.85; 878 H (866)	-OCH $\underline{\text{H}}$ ₂ -, -OCH $\underline{\text{H}}$ ₃ , -NCH $\underline{\text{H}}$ ₃
2.49	DMSO
2.07, 2.30, 5.75, 7.20	Wasser, Reste von Toluol / CH ₂ Cl ₂

Bei 0.46 ppm sind die 109, dem Silizium benachbarten Methylenprotonen zu finden. Das H-Siloxan ist vollständig mit Alkylsubstituenten belegt. Außerdem sind pro Siloxanstrang zehn Mediatorarme fixiert. Dies zeigen die Peaks des Mediators bei 1.47 (125 H), 4.70 (10 H) und 6.05 (10 H) ppm. Die Ethylenoxyeinheiten, die Methylgruppen der Füllgruppen und des Carbonsäureamids schließlich ergeben das Multiplett bei 3.12-3.85 ppm mit 878 Protonen. Die Signale bei 2.49, 2.07, 2.30, 5.75, 7.20 ppm sind Störsignale der Lösungsmittel, die Restlichen können nicht zugeordnet werden. Obwohl es sich um ein Gemisch von Oligomeren mit großer Molekülmasse handelt, stimmen die gefundenen Protonenzahlen gut mit den geforderten überein.

3 Elektrodenaktivierung, Modifizierung und Optimierung der Polymerbeschichtung

In diesem Kapitel wird untersucht wie sich die Vorbehandlung der Elektrodenoberfläche auf die Eigenschaften der Oligosiloxanbeschichtungen auswirkt. Als neue Modifizierungsmöglichkeit wird die kovalente Verknüpfung der Polymermatrix mit der Oberfläche getestet.

3.1 Kohlenstoff als Elektrodenmaterial

Elektroden aus Kohlenstoff kommen in zahlreichen großtechnischen Verfahren zum Einsatz. Graphitelektroden werden zum Beispiel in Lichtbogenöfen und bei Schmelzflusselektrolysen, unter anderem zur Erzeugung von Aluminium, Natrium und Chlor verwendet. Neuere Materialien, vor allem für Forschungszwecke und analytische Methoden gebräuchlich, sind Kohleschaum, Glassy Carbon (GC), Kohle- und Graphitfaserfilze. Schaumkohlenstoff und Filze werden wegen ihrer großen inneren Oberfläche bevorzugt zur Modifizierung mit Redoxpolymeren verwendet.^{35,36,42,50} In dieser Arbeit dienen beschichtete Glaskohlenstoffe und Kohlefaserfilze als Anoden. Auf die Herstellung und die Eigenschaften beider Materialien wird deshalb kurz eingegangen.

3.1.1 Glassy Carbon

Glassy Carbon, auch Vitreous Carbon genannt, ist ein schwarz glänzender, glasartiger, extrem harter aber brüchiger, aus reinem Kohlenstoff bestehender Werkstoff. Als Ausgangsmaterial zur Herstellung^{89,90,91} dienen organische Polymere auf Basis von Furan- oder Phenolharzen. Nach zunächst sehr langsamem Carbonisieren wird anschließend auf Temperaturen von 1700-1900 °C erhitzt. Die maximale Temperatur ist entscheidend für die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Materials. Röntgenstrukturanalysen⁹² haben gezeigt, dass Glassy Carbon aus langen, verdrillten, gekrümmten und untereinander quervernetzten Fasersträngen aufgebaut ist, die wahllos im Raum angeordnet sind. Dazwischen existieren zahlreiche abgeschlossene Hohlräume, die für eine relativ geringe Dichte und die Gas-Impermeabilität des Materials verantwortlich sind. Der Porositätsgrad von handelsüblichem Glassy Carbon beträgt

20-30 %⁹³. Besonders die hohe chemische Beständigkeit und die gute spezifische elektrische Leitfähigkeit von 10^2 bis 10^4 S/cm⁹³ machen Glassy Carbon zu einem interessanten Elektrodenmaterial. Der Potentialbereich von Glassy Carbon Elektroden übertrifft den von allen anderen Kohleelektroden. Er beträgt z.B. -0.8 V bis $+1.3$ V in konz. H_3PO_4 gegen SCE, in trockenen organischen Solventien ist er mit bis zu ± 3 V sogar größer als der von Platin- und Goldelektroden⁹⁴. H.E. Zittel und F.J. Miller⁹⁵ berichteten 1965 erstmals vom Einsatz einer Glassy Carbon Elektrode für analytische Zwecke. Nicht einmal zwei Jahrzehnte später sind Glassy Carbon Elektroden fester Bestandteil der elektrochemischen Mess- und Verfahrenstechnik. Ein umfassender Überblick der Einsatzmöglichkeiten von der Voltammetrie über die Amperometrie bis zur Elektrosynthese mit modifizierten Elektroden stammt von W.E. Van der Linden und J.W. Diecker aus dem Jahr 1980⁹⁶.

3.1.2 Kohle- und Graphitfasern

Aufgrund des Verlangens der Industrie nach leichten und reißfesten Materialien zum Ersatz von Metallteilen bei der Konstruktion von Flugzeugen begann ab 1950 in den USA und Japan die Herstellung und Erforschung von Kohlefasern⁹⁷. Als Ausgangsstoffe zur Produktion dienen vor allem Polyacrylnitril (PAN), Celluloseacetat oder der teerartige Rückstand der Erdölraffination. Die Herstellung umfasst folgende Verfahrensschritte^{89,91,98}:

Zuerst erfolgt die Stabilisierung, d.h. das Überführen in eine unschmelzbare Form, mit gleichzeitiger Streckung, durch mehrstündige Oxidation bei 200 – 300 °C. Anschließend wird unter Abspaltung von HCN , N_2 , H_2O und CO_2 bei 1200 – 1500 °C in Stickstoffatmosphäre ca. 60 Sekunden carbonisiert. Dabei entsteht extrem festes, zugbelastbares Fasermaterial. Nach zusätzlicher Graphitisierung bei 2000 – 3000 °C unter Argon (Dauer etwa 20 s) erhält man die besonders elastischen Hochmodul-Fasern, die auch als Graphitfasern bezeichnet werden. Kohlefasern sind allgemein sehr korrosionsbeständig, hitzefest und gute Strom- und Wärmeleiter. Sie kommen heute z.B. zur Faserverstärkung von Kunststoffen, als Garne, zur Herstellung von Filtern und Hitzeschilde und in der Elektronik-Industrie zum Einsatz. Gewebte Graphit- und Kohlefaserfilze werden vor allem zur Wärmeschutzisolierung und als Elektrodenmaterial für Akkumulatoren oder Brennstoffzellen hergestellt.

Für unsere Zwecke wurden zwei Graphitfilze der SGL Carbon GmbH Meitingen, auf ihre Eignung als Elektrodenmaterial getestet. Sie tragen die Typenbezeichnung GFD-2 und KFD-2, sind auf PAN Basis hergestellt und stammen aus der SGRATHERM⁹⁹ Produktreihe. Der GFD-2 besitzt eine gleichmäßigere, feinere Oberflächenstruktur und ist etwas weicher als der KFD-2. Erste Beschichtungsexperimente mit den Redoxsiloxanen haben zudem gezeigt, dass sich in den Cyclovoltammogrammen beim KFD-2 ein störender linearer ohmscher Widerstand bemerkbar macht, der auf eine schlechtere spezifische Leitfähigkeit⁹⁹ zurückzuführen ist. Deshalb wurden die Untersuchungen mit dem KFD-2 eingestellt und für alle folgenden Experimente nur der GFD-2 Filz verwendet. Die Dichte des Materials beträgt 127 mg/cm^3 , die Dicke 2 mm. Eine Abschätzung aus der durch Mikroskopie ermittelten Fasergeometrie liefert für die innere Oberfläche A_I des GFD-2 einen Wert von $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ¹⁰⁰. Daraus abgeleitete Elektrodenflächen sind aber mit Sicherheit zu groß, da weder gelöste Redoxmoleküle noch Polymerbeschichtungen in die eng zusammenliegenden Faserbündel eindringen können. Die tatsächliche elektrochemisch wirksame Oberfläche wird deshalb in Anlehnung an K. Kato¹⁰¹ et al. durch Chronoamperometrie bestimmt. Als elektroaktive Spezies dient Ferrocen, 0.5 mM gelöst in 0.1 M TBAP / Acetonitril. Die Arbeitselektrode ist ein GFD-2 Filz mit $1.8 \times 1.8 \times 0.2 \text{ cm}^3$ Volumen, entsprechend einer äußeren Oberfläche $A_0 = 7.9 \text{ cm}^2$ und einer Masse von 82 mg. Mit dem literaturbekannten Diffusionskoeffizienten $D_{FC} = 2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ¹⁰² und dem ermittelten Diffusionsgrenzstrom $I(t)\sqrt{t} = 2.13 \times 10^{-3} \text{ As}^{1/2}$ ergibt sich nach der umgeformten Cottrell-Gleichung (1) für den verwendeten Filz eine effektive Elektrodenfläche A_E von 16.3 cm^2 .

$$A_E = \frac{I(t) \cdot \sqrt{t}}{nF c_{FC}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{D_{FC}}} \quad (1)$$

Der GFD-2 besitzt somit eine effektive Fläche von $25 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ bzw. $0.02 \text{ m}^2/\text{g}$. A_E ist etwa doppelt so groß wie A_0 und 15 mal kleiner als A_I .

3.2 Oberflächenanalyse durch Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die X-Ray Photoelectron Spectroscopy XPS, auch unter dem Namen Electron Spectroscopy for Chemical Analysis kurz ESCA bekannt, dient zur Untersuchung der chemischen Bindungen von auf Oberflächen befindlichen Elementen. Die theoretischen physikalischen Grundlagen liefert die von A. Einstein 1905 aufgestellte Gleichung zur

Beschreibung des lichtelektrischen Effekts, die durch den Term Φ_S , der Austrittsarbeit des Spektrometeranalysators, ergänzt wird:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi_S \quad (2)$$

Entscheidende Entwicklungen zum Bau von modernen XPS Instrumenten wurden 1967 von K. Siegbahn¹⁰³ bewerkstelligt, der für seine Arbeit 1981 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde. Die Oberflächenanalyse erfolgt durch Bestrahlung der Probe mit weicher Röntgenstrahlung bekannter Energie ($h\nu$) mit gleichzeitiger Detektion der kinetischen Energie E_{kin} der emittierten Photoelektronen. Aus Gleichung (2) können folglich, mit Kenntnis der Spektrometerfunktion Φ_S Bindungsenergien E_B berechnet werden. Gegen die Anzahl der detektierten Elektronen graphisch aufgetragen, ergibt sich das XPS-Spektrum. Neben den Photoelektronen werden zusätzlich Auger-Elektronen mit geringerer kinetischer Energie detektiert. Sie können beim Relaxationsprozess des angeregten Ions entstehen.

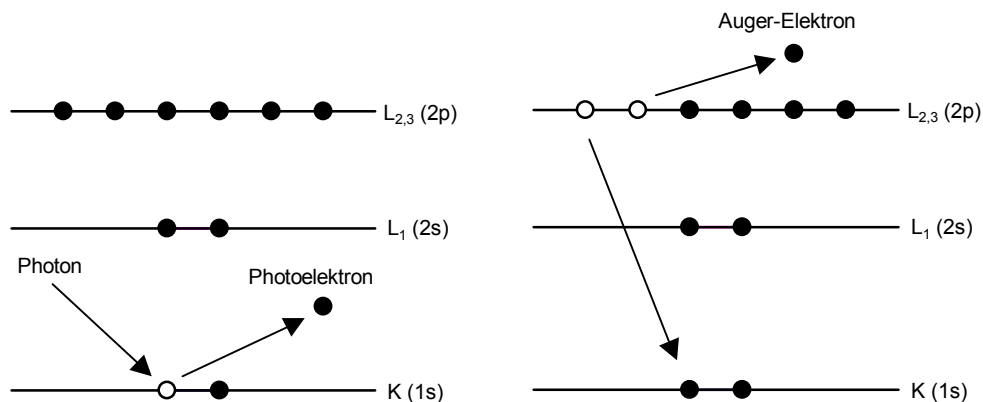


Abb. 15: Energieniveau-Diagramm für den XPS-Emissions- und anschließenden Relaxationsprozess eines Modellatoms¹⁰⁴

Die Vorgänge am Energieniveau-Diagramm eines einfachen Modellatoms zeigt Abb. 15. Nach Emission des Photoelektrons wird die Lücke in der K-Schale durch ein Elektron aus der L Schale aufgefüllt. Die freiwerdende Exzessenergie führt entweder zur Abgabe eines Röntgenquants oder zum Austritt des KLL Auger-Elektrons, bezeichnet nach den beteiligten Energieniveaus.

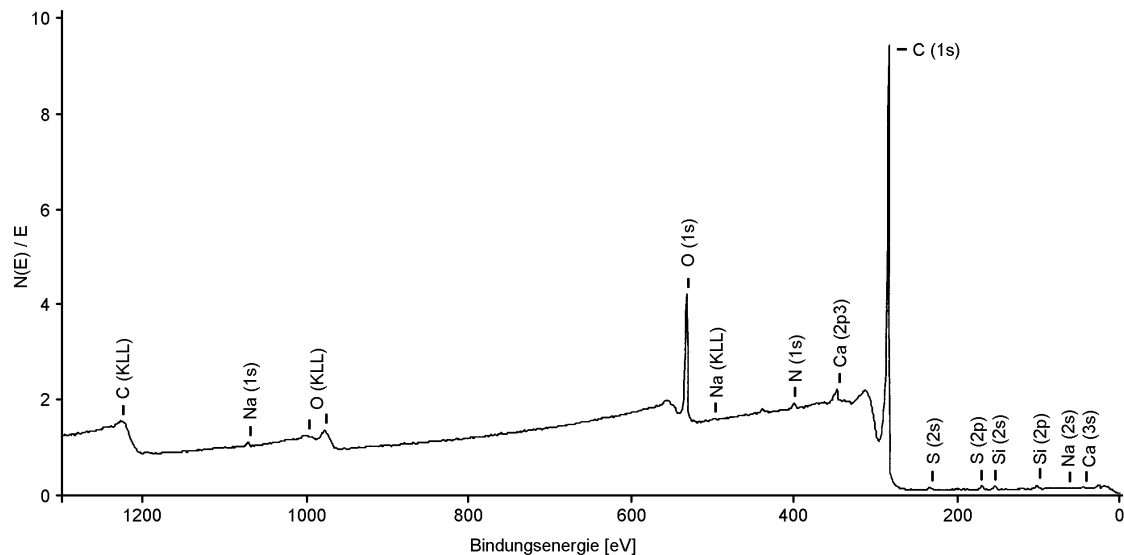


Abb. 16: XPS-Spektrum des GFD-2 Filzes

Abb. 16 zeigt als Beispiel das aufgenommene XPS-Spektrum des GFD-2 Filzes. Zur Identifizierung der Peaks ist die Lage der charakteristischen Bindungs- und Auger-Elektronenenergien verschiedener Elemente angegeben. Die Grundlinie wird von Elektronen geformt, die unelastischen Streuprozessen unterliegen. Zur Bestimmung der Konzentrationsverteilung der Elemente werden die Peakflächen I im Spektrum herangezogen. Sie sind direkt proportional zur Anzahl der Atome n eines Elements pro cm^2 der Probe:¹⁰⁵

$$n = \frac{I}{f \cdot \sigma \cdot \Theta \cdot y \cdot \lambda \cdot A \cdot T} \quad (3)$$

mit I : Anzahl der detektierten Photoelektronen pro Sekunde

f : Röntgenfluss

σ : photoelektrischer Streuquerschnitt

Θ : Winkel-Effizienz Faktor

y : Wahrscheinlichkeit ein Photoelektron zu erzeugen

λ : inelastische freie Weglänge der Elektronen in der Probe

A : Probenfläche

T : Detektoreffizienz

Definiert man den Nenner als Atomempfindlichkeitsfaktor S dann folgt aus der Betrachtung der Peaks zweier Elemente:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{I_1}{S_1}}{\frac{I_2}{S_2}} \quad (4)$$

Der Ausdruck kann für alle homogenen Proben verwendet werden, da das Verhältnis S_1/S_2 praktisch matrixunabhängig ist. Zwar ändern sich σ und λ für verschiedene Materialien, doch die Verhältnisse σ_1/σ_2 und λ_1/λ_2 variieren nur unwesentlich. Deshalb ist es möglich, für alle Elemente relative Empfindlichkeitsfaktoren S_x zu bestimmen. Tab. 5 enthält alle Daten die zur Auswertung der Spektren in dieser Arbeit benötigt werden.

Tab. 5: Relative Atomempfindlichkeitsfaktoren S_x

Element	S_x	Element	S_x
C (1s)	58.185	Al (2p)	38.720
O (1s)	136.496	Cu (2p)	742.060
Si (2s)	64.105	S (2s)	78.840
Si (2p)	56.645	S (2p)	113.648
Na (1s)	206.665	N (1s)	92.694
Ca (2p)	318.775	F (1s)	186.694
Zn (2p3)	452.144	Cl (2p)	152.577
Sn (3d5)	788.720		

Für die Oberflächenkonzentration C_x (Atomprozent) eines Elements ergibt sich:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_i \frac{I_i}{S_i}} \quad (5)$$

Die nach dieser Methode bestimmten Werte können mit relativen Fehlern von maximal 10 % behaftet sein^{104,106}. Die Element-Nachweisgrenze bei XPS beträgt etwa 0.1 Atomprozent, die Informationstiefe 3-10 nm¹⁰⁶.

3.3 Aktivierung der Elektrodenoberfläche

Unter dem Begriff „Aktivierung“ versteht man mehrere Behandlungsmöglichkeiten der Elektrodenoberfläche: Die Entfernung von Fremdstoffen, die Konzentrationserhöhung von funktionellen Gruppen und die Oberflächenvergrößerung durch Aufrauen. In der Praxis wird dies durch mechanisches Polieren, durch chemische Reagenzien, oft verbunden mit Hitzeeinwirkung oder durch elektrochemische Methoden bewerkstelligt.

3.3.1 Aktivierung durch Oxidation

Auf Graphitoberflächen sind insgesamt sechs sauerstoffhaltige, funktionelle Gruppen bzw. Strukturelemente bekannt^{14,91,107}. Dazu zählen, bezeichnet nach ihrem Säure / Base Charakter, saure Hydroxy- und Carboxyl-, neutrale Carbonylgruppen sowie neutrale Chinon- und Lacton-Strukturen (Abb. 17). Darüber hinaus wurden auch basische Pyran- bzw. Chromen Motive nachgewiesen¹⁰⁸.

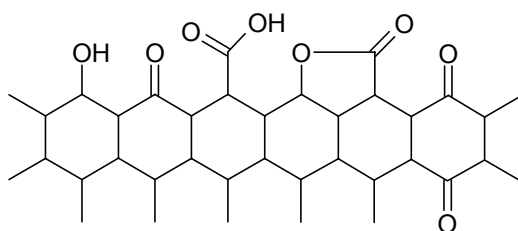


Abb. 17: Schematische Darstellung der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf Graphit⁹¹

Die oxidative Aktivierung von GC- und Kohlefaser-Materialien kann entweder durch Einwirkung von heißen, konzentrierten Mineralsäuren (HNO_3 ¹⁰⁹ oder H_2SO_4 ¹¹⁰), Luft-sauerstoff^{12,110,111} oder dem Hummer-Reagens¹⁰⁹ (eine Mischung von H_2SO_4 / NaNO_3 / KMnO_4) erfolgen. Auf den untersuchten GC- und Kohlefaserfilztypen entstehen durch die angesprochenen Oxidationsmittel unterschiedliche funktionelle Gruppen. Teilweise ist die Einwirkung der Reagenzien mit erheblichem Materialabtrag oder der Bildung von Interkalationsverbindungen verbunden.

Eine andere Möglichkeit stellt die elektrochemische Oxidation in wässrigen Salzlösungen dar. Dabei wird z.B. einer frisch mit Al_2O_3 Paste (1 μm) polierten GC Elektrode in 0.1 M Schwefelsäure 30 Minuten lang ein Potential von +1.8 V (Ag/AgCl) aufgeprägt¹¹². Die durch XPS bestimmten Elementoberflächenkonzentrationen einer

nach dieser Methode aktivierten Elektrode enthält Tab. 6. Der Sauerstoffanteil auf der Oberfläche wird verdoppelt, und ist nach G.E. Cabaniss et al.¹¹² nur auf gebildete Hydroxy- und Carbonylgruppen zurückzuführen.

Tab. 6: Durch XPS bestimmte Elementoberflächenkonzentrationen von poliertem und elektrochemisch oxidiertem Glassy Carbon

Element	$C_{Element}$ [%]	
	poliert	poliert / oxidiert
C (1s)	84.5	71.6
O (1s)	12.9	25.2
Si (2p)	0.4	0.2
N (1s)	0.9	2.6
Cl (2p)	0.2	0.1

Die elektrochemische Aktivierung ist eine effiziente und gleichzeitig reproduzierbare Methode zur Konzentrationserhöhung von funktionellen Gruppen auf GC z.B. für Versuche zur kovalenten Anbindung der Siloxanmatrix über Ankermoleküle.

Viel schwieriger gestaltet sich die Aktivierung des Kohlefaserfilzes. Die mit dem GFD-2 Filz durchgeführten Experimente brachten folgende Erkenntnisse: Das gelieferte Material enthält neben Sauerstoff zahlreiche Fremdelemente, vor allem Si, N, Ca, Na und S mit einem Gesamtanteil von 3 Atomprozent, die durch einfaches Waschen mit Wasser und organischen Lösungsmitteln nicht zu entfernen sind. Die kurze Einwirkung von Salpetersäure bei Raumtemperatur führt zu einer geringen Zunahme der funktionellen Gruppen. Stärkere Aktivierung durch heiße konz. Salpetersäure vermindert die Sauerstoffkonzentration erheblich (Tab. 7), entfernt alle Verunreinigungen und verursacht einen Masseverlust der Proben von ca. 12 %.

Tab. 7: ESCA Analyse von unbehandeltem und aktiviertem GFD-2 Filz

Element	$C_{Element}$ [%]			
	-	2.5 h HNO ₃ , 25°C	7 h HNO ₃ , ΔT	pulsoxidiert
C (1s)	86.5	87.0	95.0	80.1
O (1s)	10.8	11.5	4.2	18.2
Si (2p)	0.8	0.7	0.4	0.3
N (1s)	0.8	0.6	0.3	0.5
Cl (2p)	0	0.1	0.1	0.2

Deswegen wird die elektrochemische Oxidation in Betracht gezogen. Zur Abstimmung der experimentellen Bedingungen sind folgende Punkte zu beachten¹¹³:

Besonders in sauren Elektrolyten bilden Kohlefasern Interkalationsverbindungen, die zum starken Abtragen („Abblättern“) der äußeren Schichten führen. Auch in neutralen Lösungen ist dies aufgrund der Aciditätszunahme in der Diffusionsschicht nicht zu verhindern. Im alkalischen Elektrolyten ist nur O₂ Entwicklung zu beobachten, die Graphitoberfläche wird nicht angegriffen. Abhilfe schafft die galvanostatische Puls-oxidation mit abwechselnd anodischen, gefolgt von intensitätsärmeren kathodischen Rechteckimpulsen. Dadurch wird die Interkalation, die im Gegensatz zur Oxidation reversibel ist, wieder fast vollständig rückgängig gemacht. Bei der Wahl der Anionen im Elektrolyten ist zu beachten, dass CO₃²⁻ und HCO₃⁻ als Radikalfänger für OH• fungieren, die aber zur Funktionalisierung der Oberfläche benötigt werden. Es empfiehlt sich daher die Verwendung von Nitrat- oder Sulfatsalzen, die in Wasser neutral reagieren. In Anlehnung an J.O. Besenhard¹¹⁴ et al. wurde die Impulsbreite auf 50 ms festgelegt, der anodische Strom betrug +5 mA, der kathodische Strom -2.5 mA bezogen auf 1 mg Elektrodenmasse. Als Elektrolyt diente eine 1 N Na₂SO₄ Lösung. Die Oxidationsdauer betrug 20 Minuten. Bei diesen Bedingungen ist eine hohe Aktivierung der Oberfläche bei gleichzeitig geringem Materialabtrag zu erwarten. Tatsächlich besitzt der erhaltene Filz auf seiner Oberfläche eine Sauerstoffkonzentration von über 18 %, die für die nachfolgenden Experimente mit Sicherheit ausreicht (Tab. 7).

3.4 Elektrodenmodifizierung

Der Begriff „chemisch modifizierte Elektrode“ stammt von R.W. Murray⁸, dem 1975 erstmals die kovalente Anbindung von Redoxmediatoren an eine Elektrodenoberfläche gelang. Allgemein gibt es drei Arten der Elektrodenmodifizierung: Die kovalente Anbindung von Mediatoren an die Oberfläche durch Chemisorption, die irreversible Adsorption von redoxaktiven Makromolekülen (z.B. Porphyrine auf Graphit) und die Immobilisierung von Redoxpolymerfilmen, beide durch Physisorption.

3.4.1 Kovalente Fixierung der Siloxanmatrix

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung möglichst ablösungsstabiler Polymerfilme auf GC- und Filzelektroden. Der Aufbau von kovalenten Verknüpfungsstellen zwischen Matrix

und Oberfläche könnte dem Gerüst mehr Stabilität verleihen und den Elektroden zu längerer Lebensdauer bei Elektrolysen verhelfen. Zahlreiche Veröffentlichungen mit unterschiedlichen Arten von Oberflächenderivatisierungen sind in der Literatur zu finden. Die wohl am häufigsten anzutreffende Methode für Glas¹¹⁵ oder Graphit¹¹⁶ ist die Verwendung von Alkylchlor- oder Alkylalkoxysilanen, die mit den Hydroxygruppen der Oberflächen zur Reaktion gebracht werden. Entsprechende Substituenten am Alkylrest sorgen je nach Verwendungszweck für die benötigte Funktionalität.

Für unsere Zwecke werden das Trichlorallylsilan **48** und das Trimethoxyallylsilan **28** untersucht, da ihre endständige Doppelbindung eine einfache Verknüpfung mit dem H-Siloxan ermöglicht. Im Abschnitt 2.5.2 wurde die Darstellung der Polymere **33**, **34**, **35** und **42** erläutert, die den Anker **28** bereits im Gerüst enthalten.

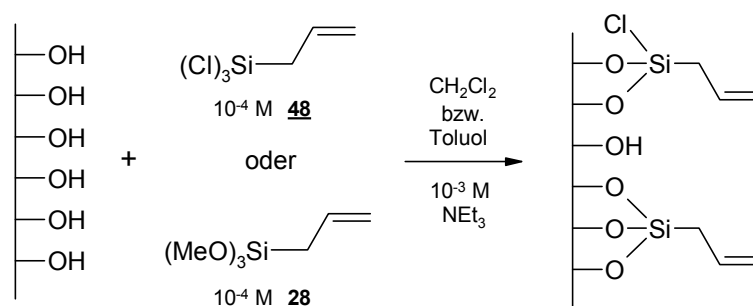


Abb. 18: Chemische Derivatisierung von aktivierten Graphitoberflächen

Das sehr reaktive Trichlorallylsilan **48** bildet in Gegenwart von geringsten Wasser Spuren sofort einen weißen Polymerfilm. Deshalb muss auf strikten Feuchtigkeitsausschluss geachtet werden. Die Verwendung von absoluten Lösungsmitteln und trockenen Elektroden (Aufbewahrung im Trockenschrank) ist unumgänglich. Niedrige Reaktionstemperaturen (-78°C) sind zur Herabsetzung der Reaktivität hilfreich. Mit dem weniger reaktiven Trimethoxyallylsilan **28** dagegen wird die Umsetzung in Toluol bei 80°C durchgeführt, es ist eine Reaktionsdauer von 6 Stunden üblich. Nach der Reaktion werden die Oberflächen unter Stickstoffschutz zuerst mit absolutem Lösungsmittel, danach kurz mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Wie in Abb. 18 schematisch dargestellt, sind bis zu drei Bindungen zwischen der Oberfläche und jedem Siliziumatom möglich. Die durchschnittliche Zahl beträgt aber nur zwei. Die elektroanalytisch bestimmte Belegungsdichte der gebildeten Monoschicht wird mit $10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ angegeben¹¹⁷.

Zum Vergleich wurden unterschiedlich aktivierte GC-Elektroden und GFD-2 Graphitfilme mit Trichlorallylsilan derivatisiert und per XPS analysiert. Tab. 8 zeigt die

gefundenen Oberflächenkonzentrationen für poliertes bzw. poliertes und nach G.E. Cabaniss¹¹² et al. (Abschnitt 3.3.1) elektrochemisch oxidiertes Glassy Carbon.

Tab. 8: XPS Analyse von mit Trichlorallylsilan **48** modifiziertem Glassy Carbon

Element	$C_{Element}$ [%]	
	poliert	poliert / oxidiert
C (1s)	50.1	40.2
O (1s)	32.9	39.1
Si (2p)	13.8	17.7
N (1s)	0.4	0.4
Cl (2p)	2.0	2.4

Wie zu erwarten ist die Siliziumkonzentration auf dem zusätzlich oxidierten Material höher als auf der polierten Elektrode. Die Sauerstoffkonzentration ist bei beiden Proben mehr als doppelt so groß wie die Siliziumkonzentration, der Chlorgehalt liegt bei etwa 2 %. Aus den durch XPS erhaltenen Atomprozent können keine absoluten Konzentrationen abgeleitet werden, da die Gesamtzahl der Atome auf der Probenfläche nicht bekannt ist. Deshalb sind auch keine Aussagen über die Belegungsdichte möglich. Die Analysemethode beschränkt sich somit auf vergleichende Experimente um die Modifizierung zu bestätigen oder um Tendenzen zu bestimmen.

Es wurden auch XPS-Analysen von zwei, durch Oxidation unterschiedlich stark aktivierten GFD-2 Filzen und anschließender Derivatisierung mit Trichlorallylsilan durchgeführt.

Tab. 9: XPS Analyse von mit Trichlorallylsilan **48** modifiziertem GFD-2 Graphitfilz

Element	$C_{Element}$ [%]	
	HNO ₃	pulsoxidiert
C (1s)	80.1	48.8
O (1s)	14.9	33.8
Si (2p)	3.2	14.7
N (1s)	0.4	0.4
Cl (2p)	0.3	2.2

Da der mit heißer Salpetersäure aktivierte Filz (Tab. 7) sehr wenig funktionelle Gruppen auf seiner Oberfläche besitzt, ist nur eine geringe Derivatisierung mit Silizium möglich.

Die Oberflächenkonzentration beträgt nur 3.2 %, beim pulsoxydierten Filz dagegen wird eine Konzentration von 14.7 % gemessen (Tab. 9).

Eine elektrochemische Methode zur Erzeugung von Monoschichten auf Glassy Carbon direkt mit primären Alkoholen über Etherbindungen wurde von H. Maeda¹¹⁸ et al. veröffentlicht. Experimente, den GFD-2 Filz mit schwefelsaurem Ethylenglykolmonomethylether nach dieser Methode zu modifizieren, brachten jedoch keinen Erfolg. Die XPS Analyse konnte keine Belegung bestätigen.

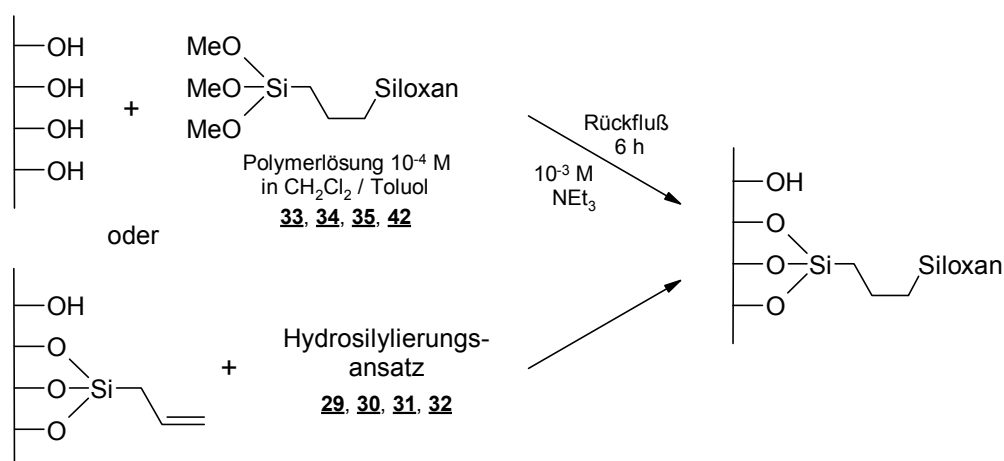


Abb. 19: Kovalente Anbindung der Siloxane an die Elektrodenoberfläche

Die Versuche zur kovalenten Anbindung von Redoxsiloxanen werden mit 30 cm^2 großen, rechteckigen GC- und mit GFD-2 Filzelektroden mit einem Volumen von $0.08\text{--}0.11\text{ cm}^3$ durchgeführt. Zur Herstellung werden die mit den Ankern **28** oder **48** derivatisierten Elektroden einfach zu einem der Hydrosilylierungsansätze **29**, **30**, **31** oder **32** gegeben (Abb. 19). Zur Anbindung der bereits hergestellten Siloxane **33**, **34**, **35** und **42** werden entsprechend aktivierte Elektroden in die jeweilige Polymerlösung eingetaucht und nach Zugabe von Triethylamin 6 Stunden erhitzt. Anschließend werden die Elektroden kräftig mit abs. Lösungsmittel gespült, um zu gewährleisten, dass sich nur sehr dünne, möglichst reproduzierbare Filmschichten bilden und damit die Effekte der Chemisorption leichter nachweisbar sind. Nach dem Trocknen werden die Elektroden zur Beurteilung ihrer Redoxstabilität cyclovoltammetrisch untersucht. Tab. 10 enthält die Elektrodentypen **A–R**, die zu diesem Zweck hergestellt wurden.

Tab. 10: Bezeichnung der hergestellten und untersuchten Elektroden

Bezeichnung	Material	Aktivierung	Anker	Polymer
<u>A</u>	GFD-2	-	-	<u>29</u>
<u>B</u>	GFD-2	2.5 h HNO ₃	-	<u>29</u>
<u>C</u>	GFD-2	2.5 h HNO ₃	<u>48</u>	<u>29</u>
<u>D</u>	GFD-2	7 h HNO ₃ , ΔT	<u>48</u>	<u>29</u>
<u>E</u>	GFD-2	-	-	<u>30</u>
<u>F</u>	GFD-2	pulsoxydiert	-	<u>30</u>
<u>G</u>	GFD-2	pulsoxydiert	<u>28</u>	<u>30</u>
<u>H</u>	GFD-2	pulsoxydiert	<u>48</u>	<u>30</u>
<u>I</u>	GC	poliert	-	<u>31</u>
<u>J</u>	GC	poliert	<u>48</u>	<u>31</u>
<u>K</u>	GC	poliert	-	<u>32</u>
<u>L</u>	GC	poliert	<u>48</u>	<u>32</u>
<u>M</u>	GFD-2	2.5 h HNO ₃	-	<u>31</u>
<u>N</u>	GFD-2	2.5 h HNO ₃	<u>48</u>	<u>31</u>
<u>O</u>	GFD-2	2.5 h HNO ₃	-	<u>32</u>
<u>P</u>	GFD-2	2.5 h HNO ₃	<u>48</u>	<u>32</u>
<u>Q</u>	GFD-2	2.5 h HNO ₃		<u>35</u>
<u>R</u>	GFD-2	2.5 h HNO ₃		<u>35</u>

Eine Analyse mit XPS erbringt hier keine Erkenntnisse, da auch nach dem Auswaschen der Elektroden Polymer zurückbleibt, unabhängig davon ob sich kovalente Bindungen gebildet haben oder nicht.

3.5 Elektroanalytische Eigenschaften der modifizierten Elektroden

3.5.1 Die Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) ist neben der Polarographie die wichtigste analytische Methode der organischen Elektrochemie. Allgemein verwendet man für die Cyclovoltammetrie eine Dreielektrodenanordnung. Das Potential der stationären Arbeitselektrode wird auf eine nicht polarisierbare Referenzelektrode bezogen und der resultierende Strom zur Gegenelektrode gemessen. Der Potentiostat regelt die Spannung

in einem festgelegten Bereich mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit vom Start- zum Umkehrpunkt und zurück (Dreiecksspannung).

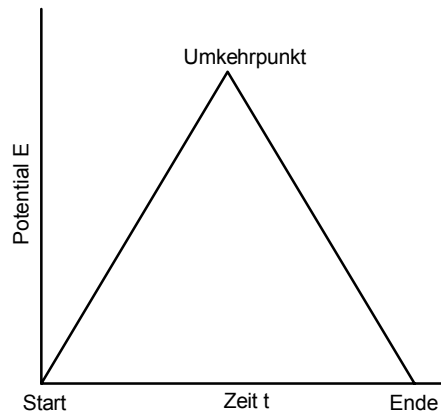


Abb. 20: Potentialverlauf bei CV-Messungen.

Die Referenzelektrode besitzt eine so hohe Impedanz, dass sie nahezu stromlos ist. Der Innenwiderstand R der Zelle erzeugt jedoch bei hohen Messströmen $I(t)$ einen zusätzlichen Potentialabfall, wodurch die angelegte Zellspannung $E_{Zelle}(t)$ nicht mehr exakt dem Potential $E(t)$ zwischen Arbeits- und Referenzelektrode entspricht.

$$E(t) = E_{Zelle}(t) - I(t) \cdot R \quad (6)$$

Dieser Effekt kann durch die Verwendung der IR-Kompensation am Potentiostaten korrigiert werden.

Cyclovoltammetrische Strom-Spannungskurven werden im wesentlichen von zwei Prozessen geprägt: dem heterogenen Ladungstransfer und dem diffusionsbedingten Massentransport. Da die Messungen ausschließlich im ruhenden Elektrolyten durchgeführt werden erfolgt der Massentransport nur durch lineare Diffusion der redoxaktiven Moleküle senkrecht zur Elektrodenoberfläche. Der heterogene Ladungstransfer an der Grenzschicht Elektrolyt / Elektrode wird mathematisch durch die Butler-Vollmer-Gleichung beschrieben.

Beim *reversiblen* oder *Nernst'schen* Redoxsystem ist der heterogene Reaktionsschritt wesentlich schneller als die Diffusion des Substrats zur Elektrode. Man bezeichnet diesen Fall der Elektrodenreaktion auch als diffusionskontrolliert.

Abb. 21 zeigt ein typisches Cyclovoltammogramm eines reversiblen Ladungstransfers und die Definition der charakteristischen Kenngrößen¹¹⁹ E_p^a , E_p^k , I_p^a , I_p^k und $E_{1/2}$ (anodisches / kathodisches Peakpotential, die zugehörigen Peakströme und das Halbstufenpotential).

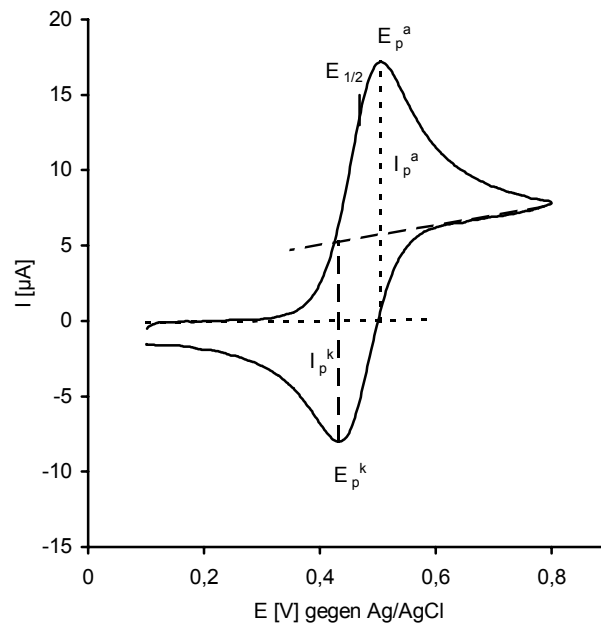


Abb. 21: Cyclovoltammogramm eines reversiblen Ladungstransfers (Ferrocen 1 mM in CH_3CN / 0.1 M TBAP)

Beim reversiblen Redoxsystem herrscht an der Phasengrenzfläche Elektrode / Elektrolyt zu jedem Zeitpunkt thermodynamisches Gleichgewicht. Die Butler-Vollmer-Gleichung vereinfacht sich zur Nernst-Gleichung:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_{\text{OX}}}{c_{\text{RED}}} \quad (7)$$

Die Oberflächenkonzentrationen c_{OX} und c_{RED} hängen nur noch vom Elektrodenpotential ab. In der Regel sind die Diffusionskoeffizienten von oxidierten und reduzierter Form nahezu identisch, so dass das thermodynamische Redoxpotential E^0 dem Halbstufenpotential $E_{1/2}$ aus dem Cyclovoltammogramm gleichgesetzt werden kann:

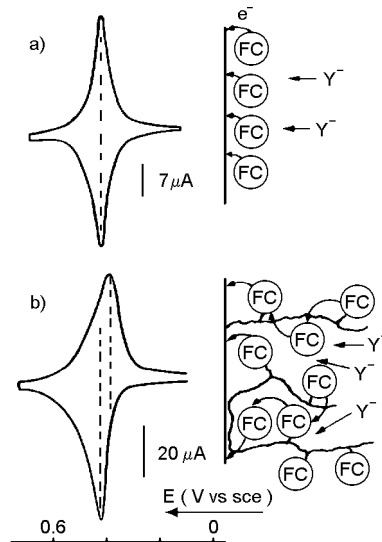
$$E^0 = E_{1/2} = \frac{E_p^a + E_p^k}{2} \quad (8)$$

Die auftretende Peakseparation $\Delta E = |E_p^a - E_p^k|$ beträgt 59 mV pro übertragenes Elektron. Der anodische und kathodische Spitzenstrom I_p ist nach R.S. Nicholson und J. Shain¹²⁰ proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit v .

$$I_p^i = 2.69 \cdot 10^5 \cdot A \cdot c_i \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{D_i \cdot v} \quad (9)$$

Bei modifizierten Elektroden, mit an die Oberfläche fixierten Redoxzentren, bestimmt die Schichtdicke die Peakseparation im Cyclovoltammogramm¹²¹ (Abb. 22). Mono-

schichten erzeugen ein symmetrisches Signal ohne Peakseparation, da alle an die Elektrodenoberfläche gebundenen Mediatoren beim Erreichen des Reaktionspotentials gleichzeitig oxidiert bzw. reduziert werden. In der Praxis gilt $\Delta E = 0$ für beliebige Vorschubgeschwindigkeiten aber nur für sehr schnelle Elektronentransferkinetiken.



a) 4-Ferrocenylacetamid-Monoschicht

b) Polyvinylferrocenbeschichtung (dip-coating, $\Gamma = 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$)

Abb. 22: Cyclovoltammogramme modifizierter Elektroden¹²¹

Der anodische und kathodische Peakstrom I_p ist bei Monoschichten aus reversiblen Redoxpaaren direkt proportional zur Vorschubgeschwindigkeit v und zur Belegungs-dichte Γ auf der Elektrodenoberfläche¹²²:

$$I_p = \frac{n^2 F^2 A}{4RT} \cdot \Gamma \cdot v \quad (10)$$

Bedeutend komplexer gestaltet sich die cyclovoltammetrische Analyse von redoxaktiven, dickeren Polymerfilmschichten. Solche Elektroden zeigen in der Regel bei gleicher Vorschubgeschwindigkeit wesentlich größere Peakseparationen, die durch die Diffusionsvorgänge innerhalb der Schicht zustande kommen. Ein Vorgang ist die durch „electron-hopping“³⁰ stattfindende Ladungsübertragung (Elektronenselbstaustausch) zwischen den Mediatormolekülen. Die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung wird im wesentlichen von der Kinetik des Elektronentransfers, den mittleren Abständen zwischen benachbarten Redoxmolekülen und von der Polymerdichte bestimmt. Der zweite Prozess ist das Eindringen von Leitsalzionen und neutralen

Solvens- oder Substratmolekülen. Mit Einführung des Ladungstransport-Diffusionskoeffizienten D_{CT} ¹²³, der diese beiden Vorgänge in der Schicht mit Diffusionsgesetzen mathematisch beschreibt, kann die Gültigkeit der Nicholson-Shain Gleichung (9) auf polymermodifizierte Elektroden erweitert werden. Stark vernetzte, dicke Polymerfilme mit kleinen D_{CT} Werten zeigen dann nach N. Oyama und F.C. Anson¹²⁴ bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten ebenfalls I_p - $v^{1/2}$ Proportionalität.

Aus den Cyclovoltammogrammen von beschichteten Elektroden lässt sich durch Peakintegration (entspricht der geflossenen Ladungsmenge Q_{MED}) die absolute Molzahl der Mediatoren n_{MED} im Film berechnen:

$$n_{MED} = \frac{Q_{MED}}{F} = \frac{I_p \cdot HWB}{F \cdot v} \quad (11)$$

mit HWB : Peakhalbwidthbreite

F : Faradaykonstante

v : Vorschubgeschwindigkeit

Die geschätzte Fehlergrenze beträgt $\pm 2\%$, wenn die Integration per Software durchgeführt wird. Es ist zu beachten, dass von dicken Filmen nur bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten (bis ca. 20 mV/s) alle Mediatoren im Zeitfenster der Cyclovoltammetrie erfasst werden.⁵⁰ Mit der Elektrodenfläche A ergibt sich die Belegungsdichte Γ :

$$\Gamma = \frac{n_{MED}}{A} \quad (12)$$

Außerdem kann die Dicke des Polymerfilms abgeschätzt werden. In Ahnlehnung an E. Bayer⁵⁸, der eine vergleichbare Polystyrol / Polyethylenglykol-Matrix zur Merryfield Peptidsynthese verwendete, wird das Volumen des solvatisierten Polymers V auf das Dreifache des unsolvatisierten Films geschätzt.

$$d = \frac{V}{A} = \frac{3 \cdot n_{Polymer} \cdot M_{Polymer}}{\rho_{Polymer}} \quad (13)$$

mit $M_{Polymer}$: Molmasse des Polymers

$\rho_{Polymer}$: Dichte des solvatisierten Polymers (~ 1)

$n_{Polymer}$ ist über n_{MED} zugänglich, da die stöchiometrische Zusammensetzung der Polymere bekannt ist.

3.5.2 Aktivierung der Elektroden mit HNO_3

Um zu untersuchen, wie sich unterschiedlich starke Aktivierung mit konz. Salpetersäure in Kombination mit chemischer Derivatisierung auf die elektroanalytischen Eigenschaften polymermodifizierter Elektroden auswirkt, werden folgende vier Elektroden hergestellt. Bei Typ **A** ist das Trägermaterial vollkommen unbehandelt, **B** wird vor der Beschichtung 2.5 h in HNO_3 (20 °C) getaucht, **C** zusätzlich mit dem Anker **48** versehen und **D** wie **C** jedoch 7 h mit heißer HNO_3 (120 °C) behandelt. Abb. 23 zeigt als Beispiel einige Scans der erhaltenen Cyclovoltammogramme von **B** und **D**. Deutlich zu erkennen ist eine stetige Abnahme der Redoxaktivität beim wiederholten Zyklisieren. Außerdem sind unterschiedliche Belegungsdichten festzustellen, wie die ermittelten n_{Ferrocen} Werte in Tab. 11 zeigen. Elektrode **B** besitzt mit 10 nmol, gemessen beim 5. Scan, die größte Zahl von Mediatoren, gefolgt von **A** mit 9.1 nmol. **D** weist mit 5.7 nmol Ferrocen die geringste Zahl an Mediatoren auf.

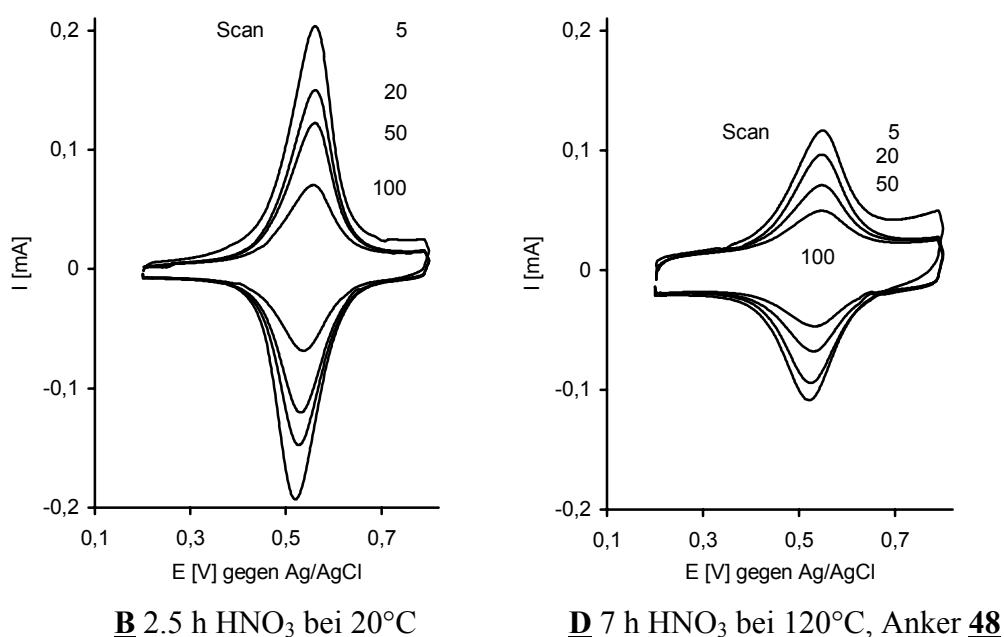


Abb. 23: Cyclovoltammogramme von GFD-2 Elektroden, $6 \times 8 \times 2 \text{ mm}^3$, beschichtet mit Polymer **29**, $\text{Si}_{60}\text{H}_{50}(\text{F}-2\text{-EtOMe})_{10}$ in 0.1 M TBAP/AN, $\nu = 20 \text{ mV/s}$

Die Unterschiede können nur auf die Art der Aktivierung und Derivatisierung zurückgeführt werden, da solche Abweichungen nicht von der verwendeten Beschichtungsmethode verursacht werden. Zahlreiche Vergleichsexperimente haben dies bestätigt.

Tab. 11: Elektroanalytische Parameter der Elektroden **A-D**

Elektrode	A unbehandelt		B 2.5 h HNO ₃		C 2.5 h HNO ₃ , Anker 48		D 7 h HNO ₃ ΔT, Anker 48	
Scan	5	50	5	50	5	50	5	50
E_p^a [mV]	564	554	564	561	565	556	549	548
ΔE [mV]	40	22	45	31	30	13	22	19
I_p^a [μ A]	144	51	179	113	124	49	85	51
I_C [μ A]	17	17	15	14	17	17	35	33
Q_{Ferrocen} [μ C]	877	333	984	648	693	289	548	343
n_{Ferrocen} [nmol]	9.1	3.5	10	6.7	7.2	3.0	5.7	3.6
Q^{50} / Q^5 [%]	38		66		42		63	

Ein Vergleich der Verhältnisse Q^{50} / Q^5 , die zur Beurteilung des Ablöseverhaltens durch die mechanische und elektrostatische Belastung der Filme während der Scans herangezogen werden, zeigt bei **B** eine Zunahme um 28 % gegenüber der Elektrode **A**. Eine zusätzliche Behandlung mit Trichlorallylsilan **48** von **C** macht die Verbesserung aber wieder zunichte. Der Wert von 63 % bei **D** weist daraufhin, dass weniger Ankermoleküle einen positiven Effekt haben.

Die Ergebnisse dieses Experiments zeigen, dass es nicht lohnt den Anker **48** für kovalente Verknüpfungsstellen auf der Oberfläche zu fixieren. Die einfachere oxidative Aktivierung erzielt bezüglich der Stabilität beim Zyklisieren bessere Ergebnisse.

3.5.3 Pulsoxidativ aktivierte Elektroden

Folgende Beispiele sollen das typische Verhalten von pulsoxidativ aktivierten, polymerbeschichteten Filzelektroden zeigen. Zum Vergleich wurden die Elektroden **E** bis **H** mit dem Polymer **30** hergestellt. Abb. 24 zeigt die Cyclovoltammogramme des nicht aktivierten Filzes **E** links und des pulsoxidierten, zusätzlich mit dem Anker **48** derivatisiertem rechts. Die Elektrode **H** besitzt einen enorm großen kapazitiven Stromanteil, d.h. der Abstand zwischen anodischer und kathodischer Grundlinie im Cyclovoltammogramm ist für die hier vorkommende Belegungsdichte mit ca. 250 μ A ungewöhnlich groß. Im Gegensatz dazu hat die Probe **E** einen I_C Wert von 29 μ A. Auch die beiden anderen pulsoxidierten Filze liegen mit 131 μ A bzw. 100 μ A deutlich darunter.

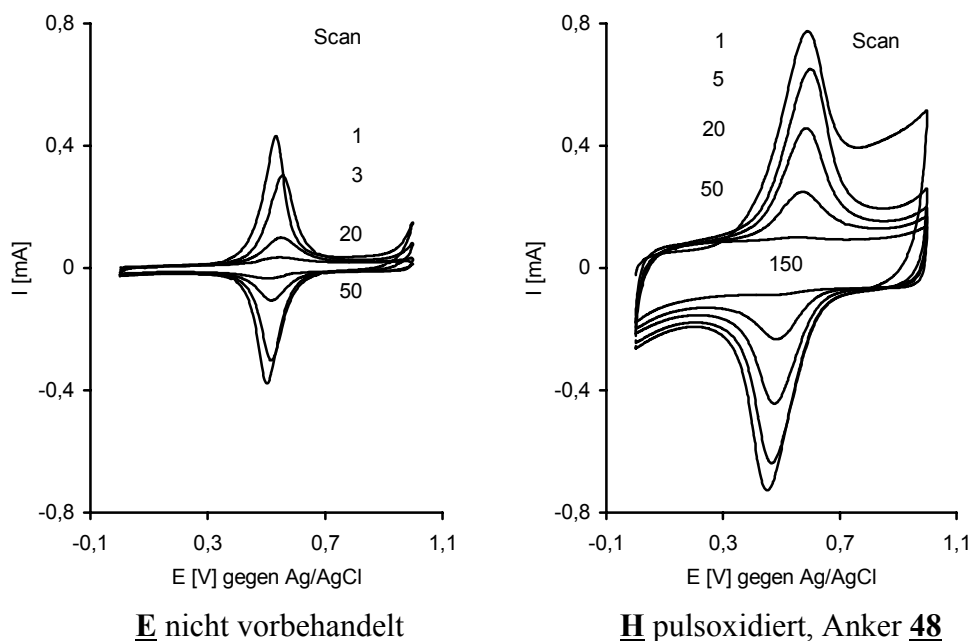


Abb. 24: Cyclovoltammogramme von GFD-2 Elektroden, $7.5 \times 6.5 \times 2 \text{ mm}^3$ beschichtet mit Polymer **30**, $\text{Si}_{60}\text{H}_{50}(\text{F}-2\text{-Me})_{10}$ aufgenommen in 0.1 M TBAP / AN, $v = 20 \text{ mV/s}$

Kapazitive Ströme kommen in der Regel durch große Abstände oder schwer diffusionsgängige Schichten zwischen der Elektrode und den redoxaktiven Spezies zustande. Hier ist die Ursache höchstwahrscheinlich eine zu starke Belegung mit Trichlorallylsilan.

Tab. 12: Cyclovoltametrische Kenngrößen der Elektroden **E** bis **H**

Elektrode	<u>E</u> unbehandelt		<u>F</u> pulsoxydiert		<u>G</u> pulsoxydiert, Anker 28		<u>H</u> pulsoxydiert, Anker 48	
Scan	5	50	5	50	5	50	5	50
E_p^a [mV]	556	546	547	514	575	556	597	567
ΔE [mV]	38	36	53	36	62	62	129	82
I_p^a [μA]	228	22	315	24	143	35	494	139
I_C [μA]	29	29	131	72	100	95	278	225
Q_{Ferrocen} [mC]	1.50	0.18	2.21	0.20	1.0	0.28	3.96	0.92
n_{Ferrocen} [nmol]	16	1.9	23	2.1	10	2.9	41	9.5
Q^{50} / Q^5 [%]	12		9		27		23	

Die Elektroden weisen wiederum stark unterschiedliche Belegungsdichten auf. Die Zahl der Ferrocen-Mediatoren ist bei **H** mit 41 nmol etwa doppelt so groß wie bei **F** und ca. viermal größer als bei **G**. Die Redoxaktivität nimmt bei allen Elektroden beim wiederholten Zyklisieren ab, wobei die Aktivierung durch Pulsoxidation sogar eine stärkere

Abnahme im Vergleich zum unbehandelten Trägermaterial zur Folge hat. Bei zusätzlicher Verwendung der Anker **28** und **48** ergibt sich eine deutliche Zunahme der Redoxstabilität auf etwa das Doppelte. Die Elektrode **G** weist bessere elektroanalytische Daten auf, die Belegungsdichte ist aber wesentlich geringer. Die hier gefundenen Q^{50} / Q^5 Werte liegen mit max. 27 % weit unter denen der Elektroden **A-D**. (Abschnitt 3.5.3).

3.5.4 Einfluss des Vernetzers und von Füllgruppen

Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse bei den Experimenten mit den Ankern wird nun versucht die Stabilität der Polymerbeschichtung durch Änderung der Zusammensetzung zu optimieren. Die folgenden Versuche sollen zeigen ob durch den Einsatz von Vernetzern und Füllgruppen zur Absättigung aller Si-H Bindungen Verbesserungen erzielt werden können. Dazu dienen die Polymere **31** und **32**, die auf GC- und auf Graphitfilz getestet werden. Zum Vergleich werden wiederum Elektroden beschichtet, die zuvor mit Trichlorallylsilan **48** präpariert wurden. Abb. 25 zeigt jeweils den 5. und 50. Scan der Cyclovoltammogramme von **K** und **L**.

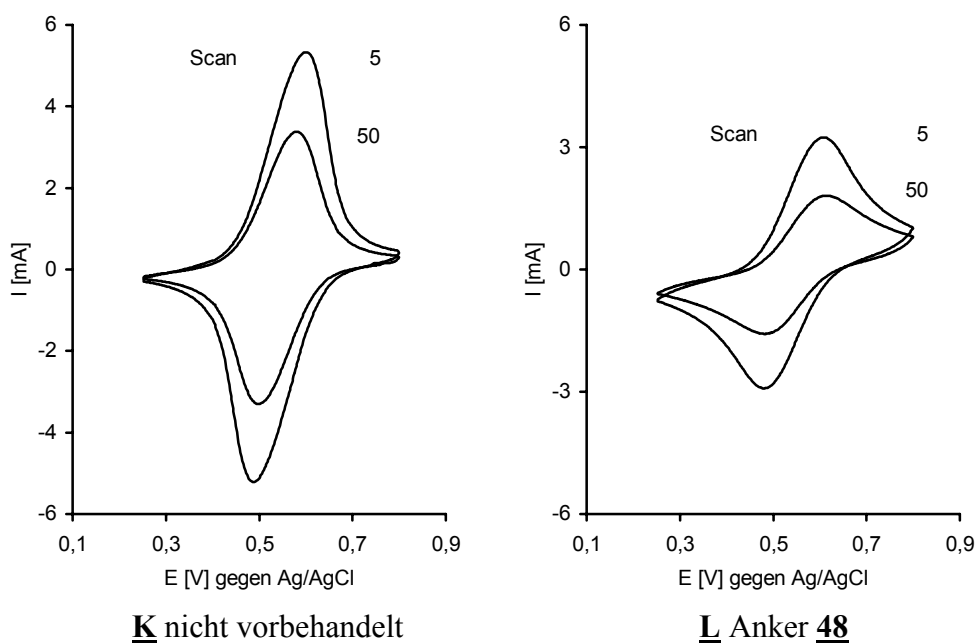


Abb. 25: Cyclovoltammogramme von GC-Elektroden, 30 cm² beschichtet mit Polymer **32**, Si₆₀(F-3-Me)₁₀(OMe)₁₀L_{0.5} in 0.1 M TBAP/AN, $\nu = 10$ mV/s

Auch auf GC bestätigen sich die bereits vorher gemachten Beobachtungen. Auf der durch Polieren aktivierten Oberfläche ist ein dickerer Film mit besseren elektroanalytischen Eigenschaften zurückgeblieben.

Tab. 13: Elektroanalytische Parameter der Elektroden **I-L**

Elektrode	I		J		K		L	
	Polymer 31		Anker 48 , Polymer 31		Polymer 32		Anker 48 , Polymer 32	
Scan	5	50	5	50	5	50	5	50
E_p^a [mV]	599	571	615	602	602	579	605	613
ΔE [mV]	84	50	125	98	113	80	124	130
I_p^a [mA]	3.66	0.77	3.07	0.20	5.34	3.38	3.24	1.81
Q_{Ferrocen} [mC]	53.2	14.2	56.3	4.6	87.5	54.5	59.8	34.1
n_{Ferrocen} [μmol]	0.55	0.15	0.58	0.05	0.91	0.57	0.62	0.35
Q^{50} / Q^5 [%]	27		8		62		57	

Die Stabilität der Filme ist zwar ähnlich, bei **L** fällt trotz geringerer Belegungsdichte die etwas größere Peakseparation auf, die auf erschwerte Diffusionsvorgänge innerhalb der Schicht zurückzuführen ist. Auf GC ist mit dem Polymer **32** eine enorme Zunahme der Redoxstabilität beim Zyklieren zu verzeichnen. Die Prozentzahl Q^{50} / Q^5 der Elektrode **K** ist doppelt so groß wie von **I**, der von Elektrode **L** sogar siebenmal größer als von **J**. Auch hier führt die Verwendung des Ankers **48** beim Vergleich von **I** mit **J** bzw. **K** mit **L** zur Verschlechterung der Redoxstabilität.

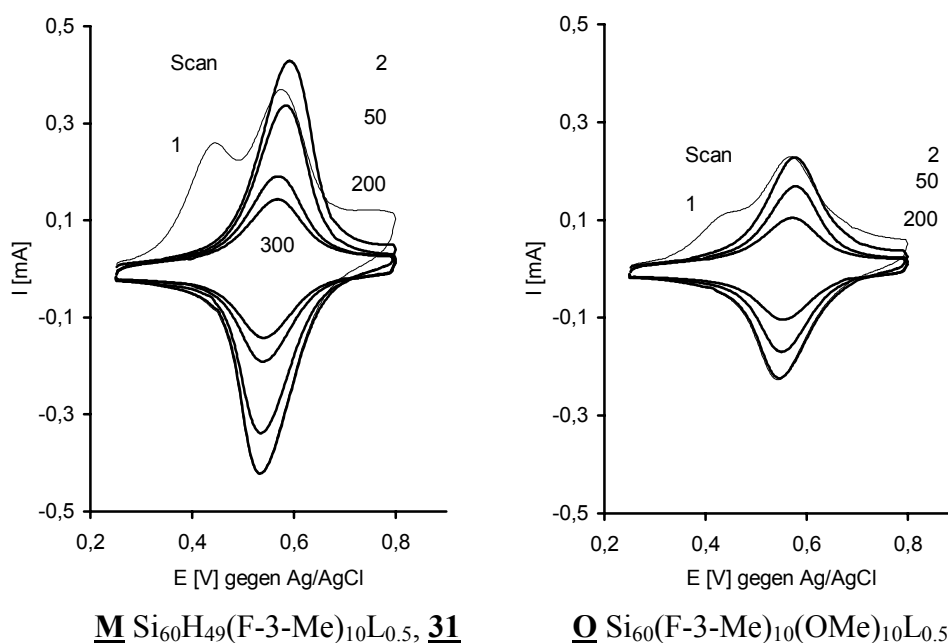


Abb. 26: Cyclovoltammogramme von beschichteten Filzelektroden, $6 \times 8 \times 2 \text{ mm}^3$ in 0.1 M TBAP/AN , $\nu = 20 \text{ mV/s}$

Die Cyclovoltammogramme in Abb. 26 zeigen das gleiche Experiment aber mit GFD-2 Graphitfilz als Trägermaterial. Links ist die Polymerbeschichtung **31**, $\text{Si}_{60}\text{H}_{50}(\text{F}-3\text{-Me})_{10}\text{L}_{0.5}$ abgebildet, daneben die mit Methanol abgesättigte Verbindung **32** ohne freie Si-H Bindungen. Jeweils der erste Scan zeigt einen zweiten oxidativen Peak bei +440 mV, der beim nächsten Zyklus nicht mehr auftritt. Das Halbstufenpotential des verwendeten Mediators **15c** beträgt +475 mV. Es kann sich somit nicht um in die Schicht eingelagerte, ungebundene Ferrocenredoxmediatoren handeln. Denkbar ist ein Quell- und Ablösevorgang der Schicht, da die Integration der anodischen Peaks vom ersten zum zweiten Scan bei **M** um 28 %, bei **O** um 12 % abnimmt. Die zugehörigen reduktiven Peaks sind vollkommen identisch.

Im Gegensatz zum vorherigen Experiment mit GC, macht sich hier die Vernetzung des Polymers in einem Stabilitätswachstum bemerkbar. Beide Polymere lösen sich weniger stark vom Filz ab, **32** erzeugt zwar eine dünnere Elektrodenbeschichtung ist aber stabiler. Mit diesen beiden Polymeren gelingt es erstmals auf dem GFD-2 Filz Elektroden herzustellen, die in CH_3CN mehr als 300 Messzyklen zulassen und dabei zwischen dem 50. und 300. Scan weniger als 50 % ihrer Aktivität einbüßen (Tab. 14).

Tab. 14: Cyclovoltammetrische Kenngrößen der Elektroden **M** bis **P**

Elektrode	M		N		O		P	
	Polymer 31		Anker 48 , Polymer 31		Polymer 32		Anker 48 , Polymer 32	
Scan	50	300	50	300	50	300	50	300
E_p^a [mV]	586	570	581	573	580	570	591	581
ΔE [mV]	42	30	46	24	46	35	44	27
I_p^a [mA]	0.34	0.14	0.27	0.08	0.17	0.09	0.24	0.12
Q_{Ferrocen} [mC]	2.63	1.39	2.10	0.83	1.49	0.97	1.91	1.11
n_{Ferrocen} [nmol]	27	14	22	8.6	15	10	20	12
Q^{300} / Q^{50} [%]	53		39		65		58	

3.5.5 Polymere mit Ankermolekülen an der Matrix

Alle Versuche die mit dem Anker **28** versehenen Polymere **33**, **34**, **35** und **42** zur Verbesserung des Ablöseverhaltens an Elektrodenoberflächen kovalent anzubinden waren nicht erfolgreich. Tab. 15 enthält als Beispiel die Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchungen mit dem PROXYL-Polymer **35** auf GFD-2 Filz.

Tab. 15: Cyclovoltammetrische Kenngrößen der Elektroden **Q** und **R**, 1x1x0.2 cm² Beschichtung **35**, Si₆₀(P-3-Me)₁₀(OMe)₅₀L_{0.5}A₂, in 0.1 M TBAP/AN, $\nu = 20$ mV/s

Elektrode	Q		R	
Scan	50	300	50	300
E_p^a [mV]	878	871	879	870
ΔE [mV]	43	32	45	27
I_p^a [mA]	0.19	0.10	0.20	0.11
Q_{PROXYL} [mC]	1.55	1.05	1.56	1.05
n_{PROXYL} [nmol]	16	11	16	11
Q^{300} / Q^{50} [%]	68		67	

Die Elektrode **R** wurde mit der Polymerlösung erhitzt (Abschnitt 3.4.1), **Q** nur kurz in die kalte Lösung eingetaucht, beide anschließend ausgewaschen.

Insgesamt können keine signifikanten Unterschiede bei den elektroanalytischen Untersuchungen festgestellt werden. Auch eine Steigerung der Ankerzahl auf bis zu vier pro Matrixstrang führt zu keinen Verbesserungen.

3.5.6 Zusammenfassung

Die Aktivierung der GFD-2 Filze gelingt am wirksamsten durch Eintauchen in konz. Salpetersäure für 2.5 Stunden bei Raumtemperatur. Stärkere chemische oxidative Behandlung und die elektrochemische Pulsoxidation erwiesen sich als ungeeignet.

Die vorgestellten Methoden zur kovalenten Verknüpfung der Siloxanmatrix mit der Elektrodenoberfläche über Ankermoleküle sind durch elektroanalytische Untersuchungen nicht nachweisbar und tragen nicht zur Erhöhung der Redoxstabilität beim Zyklisieren bei. Da nur in zwei Fällen marginale Verbesserungen zu beobachten waren, wurden die Untersuchungen eingestellt.

Die Verwendung des Linkers und die Absättigung der Si-H Bindungen dagegen ermöglichen die Herstellung von wesentlich ablösungsstabileren Polymerbeschichtungen. Der Vernetzer kann aber nur bis maximal zwei Einheiten pro Matrix verwendet werden, da das Polymer sonst aus der Reaktionslösung ausfällt. Überraschend ist die Stabilitätszunahme durch Seitengruppen. Frühere Untersuchungen zeigten beim Einsatz von 5-10 Füllgruppen pro Matrixstrang eine starke Ablösungstendenz von der Elektrode^{37,50}. Der hier beobachtete positive Effekt kann nur durch größere Van-der-Waals Kräfte erklärt werden. Eine komplette Belegung zur Absättigung aller Si-H Bindungen hat eine höhere Molekülmasse zur Folge und damit steigende zwischenmolekulare Kräfte.

4 Optimierte PROXYL-Siloxanfilme auf Filzelektroden

Aufgrund der Untersuchungen in Kapitel 3 wurden für den späteren Einsatz bei Redoxkatalysen die PROXYL-Siloxane **39**, **41**, **43** und **44** hergestellt. Dieser Abschnitt beschreibt die Beschichtungstechnik der Filze und die Analyse der Elektroden durch XPS und Fluoreszenzmikroskopie. Elektroanalytische Untersuchungen geben Aufschluss über die Eigenschaften, Einsatzmöglichkeiten und das Langzeitverhalten der Beschichtungen in verschiedenen Elektrolytsystemen.

4.1 Anpassung der Beschichtungstechnik

Bei den bisher beschriebenen Experimenten wurden die modifizierten Filzelektroden durch Tränken und Auswaschen hergestellt. Die Methode liefert aber bei unterschiedlichen Polymeren und aktivierten Oberflächen abweichende Belegungsdichten, die außerdem für Redoxkatalysen im präparativen Maßstab zu gering sind. Besprühen⁵⁰ führt zu befriedigend reproduzierbaren Beschichtungen, das Polymer verteilt sich aber vor allem an der Oberfläche. Das innere Volumen wird kaum genutzt. Abhilfe schafft das Auftropfen^{36,50} einer bestimmten Menge von Polymerlösung. Ein besseres Verfahren ist das Tränken durch vollständiges Eintauchen. Der GFD-2 Filz saugt dabei $750 \pm 50 \mu\text{l}/\text{cm}^3$ Polymerlösung auf. Diese Technik ermöglicht sehr reproduzierbare und durch Variation der Polymerkonzentration gut steuerbare Belegungsdichten. Zur Aktivierung wird der Filz zuvor 2.5 h in konz. Salpetersäure gelegt, mit Wasser, Ethanol und Methylenchlorid gewaschen anschließend im Vakuum getrocknet. Empirisch ermittelte Polymerkonzentrationen von 1×10^{-4} bis ca. 5×10^{-4} mol/l liefern beim Tränken optimale Ergebnisse. Die Mediatormolzahlen der Elektroden reichen bei diesen Konzentrationen von $0.6\text{--}3.0 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$, entsprechend einer Belegungsdichte von $24\text{--}120 \text{ nmol}/\text{cm}^2$. Die Werte sind auf die durch Chronoamperometrie bestimmte Elektrodenfläche von $0.02 \text{ m}^2/\text{g}$ (Abschnitt 3.1.2) bezogen. Elektroden mit diesen Belegungsdichten zeigen noch hervorragende Cyclovoltammogramme, bei größerem Γ verbreitern sich die Peaks sprunghaft und ΔE steigt enorm an. Nachfolgend werden deshalb alle Elektroden mit den Beschichtungen **39**, **41**, **43** und **44**, wenn nicht anders angegeben, mit einer 4×10^{-4} M Polymerlösung hergestellt.

4.2 ESCA Analyse der PROXYL Filzelektroden

Zur Oberflächenanalyse der beschichteten Elektroden wurden XPS Spektren aufgenommen. Abb. 27 zeigt als Beispiel das Polymer **39** auf Graphitfilz. Tab. 16 enthält die gefundenen Atomprozent von C, O, Si und N und in Klammern die aus der stöchiometrischen Zusammensetzung der Verbindungen berechneten Werte. Wasserstoff wurde nicht berücksichtigt, da das Element mit XPS nicht nachweisbar ist.

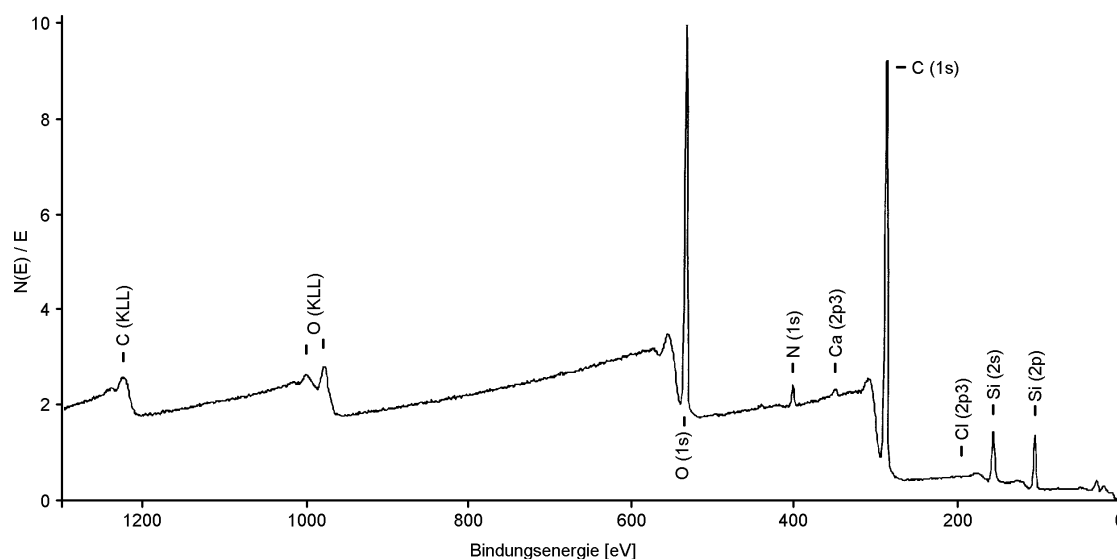


Abb. 27: XPS-Spektrum von beschichtetem GFD-2 Filz, Polymer **39**

Zwar weichen die gefundenen Werte von den berechneten ab, die Tendenzen stimmen aber gut überein, wenn man folgende Punkte beachtet: Die Proben besitzen aufgrund ihrer Beschaffenheit keine exakt definierte Probenfläche, da zwischen den einzelnen Fasern des Filzes zahlreiche Leerräume existieren.

Tab. 16: Durch XPS ermittelte Elementoberflächenkonzentrationen auf mit den Polymeren **39**, **41**, **43**, **44** beschichtetem Graphitfilz

Polymer	$C_{Element}$ gefunden, ($C_{Element}$ berechnet) [%]							
	39		41		43		44	
C (1s)	67.6	(55)	71.3	(59)	71.0	(56)	72.7	(63)
O (1s)	23.1	(30)	18.9	(21)	21.0	(30)	16.6	(16)
Si (2p)	7.5	(12)	8.3	(16)	6.6	(12)	9.6	(17)
N (1s)	1.8	(2)	1.5	(2)	1.5	(2)	1.1	(2)

Der höhere Kohlenstoffanteil, der natürlich vom Trägermaterial stammt, und die niedrigeren Konzentrationen der anderen Elemente sind auf eine ungleichmäßige Verteilung des Polymers auf den Filzfasern zurückzuführen. Die Werte sind aber dennoch interessant, um sie mit denen von verbrauchten Elektroden nach der Elektrolyse zu vergleichen.

4.3 Fluoreszenzmikroskopische Untersuchung

Die Fluoreszenzmikroskopie dient in der Biologie und der Medizin unter anderem zur Untersuchung dynamischer Stoffwechselvorgänge und zur Identifizierung oder Lokalisierung von Zellkomponenten und DNA-Sequenzen¹²⁵. Bereits frühere Experimente haben gezeigt, dass durch Fluoreszenzmikroskopie auch die Oberflächenstruktur und Verteilung von Polysiloxanen auf beschichteten Trägermaterialien bestimmt werden können⁵³. Das H-Siloxan **1** wird zu diesem Zweck mit kovalent gebundenen Fluoreszenzfarbstoffen versehen.

Die abgebildeten Aufnahmen stammen von einem einfachen Auflicht-Fluoreszenzmikroskop¹²⁶. Dieser Gerätetyp besitzt neben einer normalen Lichtquelle eine zuschaltbare Quecksilberdampfampe. Das Anregungslicht wird über einen chromatischen Reflektor durch das Objektiv von oben auf die Probe gelenkt.

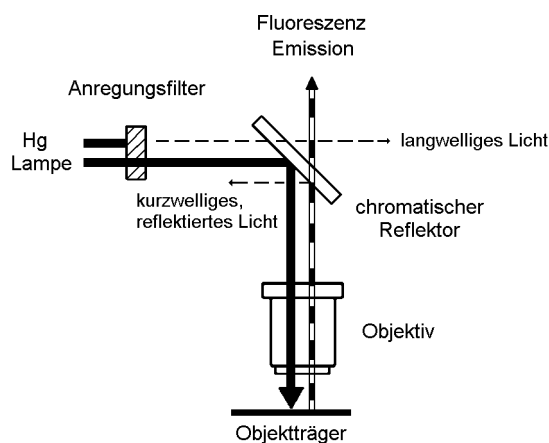


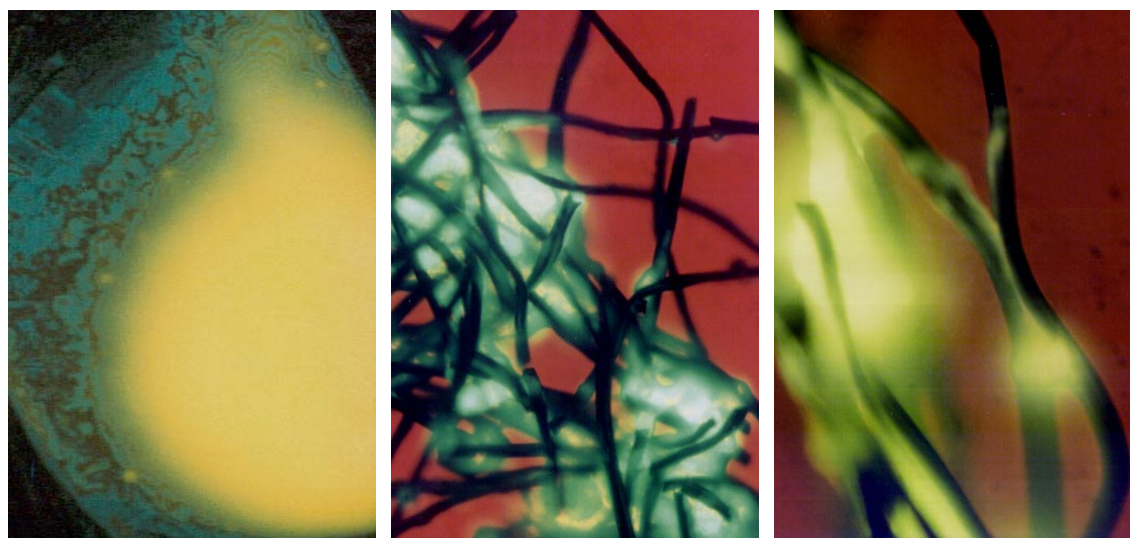
Abb. 28: Funktionsprinzip des Auflicht-Fluoreszenzmikroskops

Die langwelligere Emissionsstrahlung passiert den Reflektor ungehindert zum Okular, das weitaus intensitätsstärkere kurzwellige Licht wird dagegen abgelenkt. Abb. 28 zeigt schematisch den Strahlengang und die beteiligten optischen Bauteile. Die gängigen Geräte verfügen über verschiedene Anregungsfilter und Objektive mit 10-, 25- und 40facher Vergrößerung.

4.3.1 Absorptions- und Emissionsmaxima des Chromophors

Die literaturbekannten Absorptionsmaxima des Dansylamid-Chromophors, gemessen in 2-Propanol¹²⁷, liegen bei 252 nm (1.51×10^4 l/molcm) und 338 nm (4.85×10^3 l/molcm). Das stark lösungsmittelabhängige Emissionsmaximum wurde in Cyclohexan bei 467 nm und in DMF bei 518 nm gefunden¹²⁸. Das UV/Vis Spektrum des für Polymer **46** verwendeten Seitenarms **24a** zeigt, aufgenommen in CHCl_3 , erwartungsgemäß zwei Maxima bei 256 nm (2.14×10^4 l/molcm) und 340 nm (6.76×10^3 l/molcm).

4.3.2 Diskussion der Aufnahmen



a) GC Platte, **46**

b) GFD-2 Filz, **46**

c) GFD-2 Filz, **46**

Abb. 29: Fluoreszenzmikroskopische Untersuchung beschichteter Elektroden

Das Photo a) in Abb. 29 zeigt eine mit dem Polymer **46** durch spin-coating beschichtete GC-Oberfläche bei 40facher Vergrößerung. Das Polymer ist sehr gleichmäßig über eine kreisförmige Fläche verteilt, neben einer scharfen Randbegrenzung sind feine Schlieren zu erkennen.

Die nächsten beiden Aufnahmen, b) und c) mit 25facher bzw. 40facher Vergrößerung, zeigen deutlich wie sich das Siloxan an und zwischen den einzelnen Fasern des GFD-2 Filzes anordnet. Zwischenräume werden teilweise sehr dicht ausgefüllt, einzelne Stränge dagegen oft nur abschnittsweise gleichmäßig umschlossen. Beide Proben wurden durch Tränken mit Polymerlösung **46** hergestellt. Die Polymerkonzentration der

Lösungen betrugen 0.7×10^{-3} mol/l bei b) bzw. 1×10^{-3} mol/l bei c). Unterschiedliche Konzentrationen ändern nichts an der ungleichmäßigen Verteilung auf dem Filz.

4.4 Elektrochemisches Verhalten der PROXYL Siloxane auf Filzelektroden

Für den späteren Einsatz in Redoxkatalysen wurden die mit unterschiedlichen Seitengruppen belegten PROXYL-Siloxane **39**, **40**, **41**, **43** und **44** hergestellt. Ausschlaggebend für die gewählte Zusammensetzung ist nicht nur eine Minimierung des Ablöseverhaltens von der Elektrode, sondern auch die Anpassung der Filmpolarität zur Verwendung in unterschiedlichen Elektrolytsystemen. Wie sich die Wahl der Füllgruppen auf die cyclovoltammetrischen Kenngrößen auswirkt, soll zunächst untersucht werden. Als Elektrolytsysteme werden wässriger Phosphatpuffer (0.1 M, pH = 7, 0.1 M NaClO₄), Acetonitril (0.1 M TBAP) und die Mischungen H₂O / Aceton (3:1, 0.1 M Phosphatpuffer, 0.1 M NaClO₄) und H₂O / THF (2:1, 0.1 M Phosphatpuffer, 0.1 M NaClO₄) verwendet. Bei schlechter Löslichkeit oder Unlöslichkeit von gewünschten Substraten in reinem Wasser kann für Redoxkatalysen eventuell auf die Misch-elektrolytsysteme ausgewichen werden. Wasserhaltige Elektrolyten bieten gegenüber rein organischen Solventien einige entscheidende Vorteile. Die Effizienz der Redoxkatalyse mit PROXYL-Mediatoren ist in der Regel bedeutend größer als z.B. in Acetonitril. Außerdem muss keine organische Base, üblicherweise 2,6-Lutidin, vom Produkt abgetrennt werden.

Abb. 30 zeigt typische Cyclovoltammogramme der Elektrodenbeschichtungen **40** und **43** auf Filz in wässrigem Phosphatpuffer. Die anodischen Peakströme I_p der abgebildeten Scans sind nahezu identisch, das Peakintegral Q_{PROXYL} und der kapazitive Grundstrom ist bei **43** größer (Tab. 17). Die höhere Belegungsdichte macht sich bereits in breiteren Peaks und größerer Peakseparation und nicht mehr ausschließlich durch größeren I_p bemerkbar.

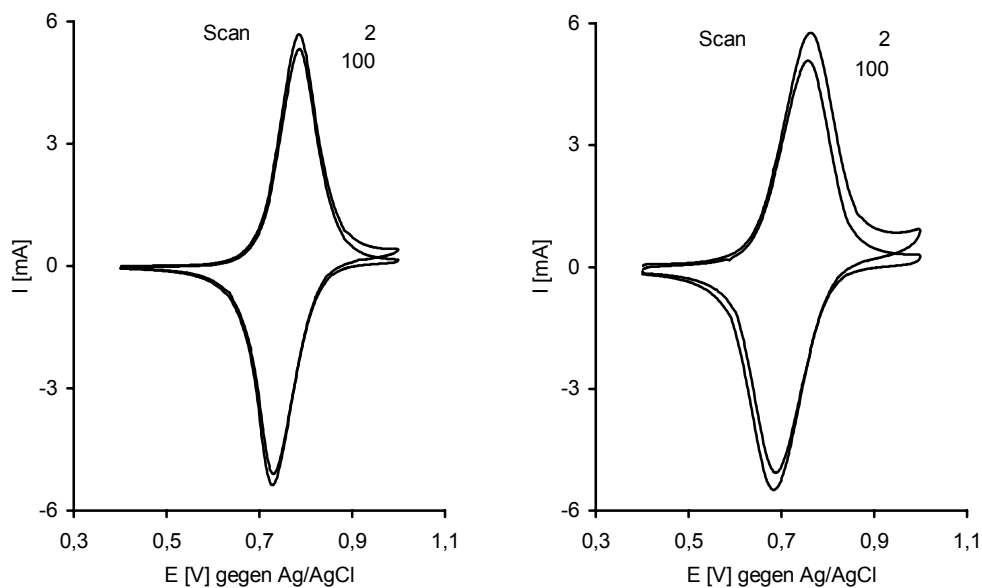
**40**, $\text{Si}_{60}(\text{P-2-Me})_{10}(\text{F-1})_{50}$ **43**, $\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}\text{L}_{0.5}$

Abb. 30: Cyclovoltammogramme von GFD-2 PROXYL-Elektroden, $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$, in wässrigem 0.1 M Phosphatpuffer, pH = 7, 0.1 M NaClO_4 , $\nu = 20 \text{ mV/s}$

Mit allen Elektroden erhält man reversible Cyclovoltammogramme mit $E_{1/2}$ -Werten, die abhängig von der Polymerstruktur und dem verwendeten Elektrolyten im Bereich von 717-843 mV differieren und sehr kleine ΔE Werte von 58-128 mV besitzen. Die untersuchten PROXYL-Elektroden zeigen beim ersten Scan oft einen breiten, langsam ansteigenden anodischen Peak mit der höchsten Redoxaktivität und dem größten Spitzenstrom. Weiteres Zyklisieren hat eine langsame, fortschreitende Abnahme der Aktivität zur Folge (Abschnitt 4.4.1). Der Verlust äußerer Polymerbereiche durch Ablösung von der Elektrode ist von Beginn an größer als die Aufweitung der Schicht durch Leitsalzen. Die Aufweitung hätte während der ersten Scans ein Ansteigen der Redoxaktivität zur Folge. Hier zeigt keine der Elektrodenbeschichtung dieses Verhalten, das bei einigen früher untersuchten Siloxanfilmen beobachtet wurde⁵⁰.

Ein Vergleich der gemessenen Halbstufenpotentiale zeigt eine Abhängigkeit von der Zahl der Ethylenoxyeinheiten. Je größer der Anteil im Film ist, desto besser werden die oxidierten PROXYL-Mediatoren solvatisiert. Dies ist ein thermodynamischer Effekt, der direkte Auswirkungen auf das Halbstufenpotential hat. Allgemein nimmt $E_{1/2}$ mit steigender Zahl der Ethylenoxyeinheiten ab und mit der Filmdicke zu. Entsprechend hat aber auch die Polarität der verwendeten Lösungsmittel einen direkten Einfluss auf die Solvation. Abb. 31 zeigt als weitere Beispiele die Cyclovoltammogramme von zwei Elektroden mit den Beschichtungen **41** und **44** in H_2O / Aceton bzw. Acetonitril. Das gemessene Halbstufenpotential liegt hier bei 808 bzw. 861 mV.

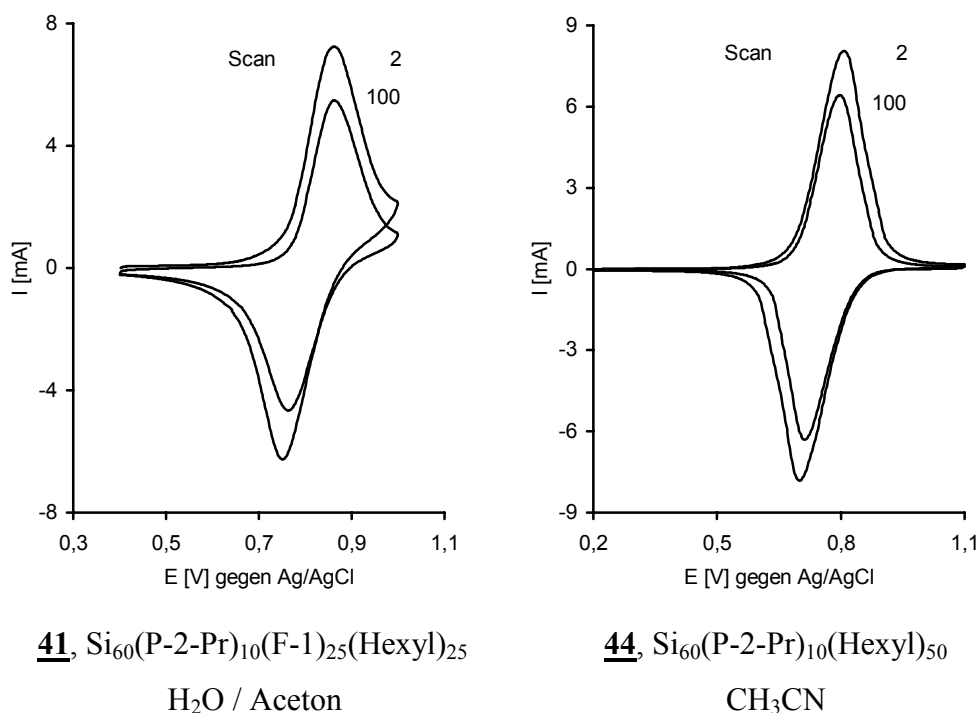


Abb. 31: Cyclovoltammogramme von GFD-2 PROXYL-Elektroden, Polymer **41** bzw. **44**, $\nu = 20 \text{ mV/s}$

Nachfolgend werden die Daten ausgewählter Elektrodenfilme aus reproduzierbaren Versuchsreihen aufgelistet. Teilweise ist das Verhalten des Films beim längeren Zyklieren angegeben, sonst nur der zweite Scan. Die Daten der abgebildeten Cyclovoltammogramme sind grau markiert.

Tab. 17: Elektroanalytische Daten einiger PROXYL-Elektrodenfilme **39**, **40**, **41**, **43**, und **44** auf Filz, $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$, in ausgewählten Elektrolytsystemen, $\nu = 20 \text{ mV/s}$

a) H_2O

	39			40			43		
Scan	2	20	100	2	20	100	2	20	100
E_p^a [mV]	772	762	764	786	786	787	763	759	757
ΔE [mV]	100	86	83	58	58	57	79	74	68
$E_{1/2}$ [mV]	722	719	722	757	757	759	724	722	723
I_p^a [mA]	7.75	7.08	6.19	5.72	5.60	5.34	5.77	5.41	5.09
i_p^a [mA/cm ²]	1.55	1.42	1.24	1.14	1.12	1.07	1.15	1.08	1.02
Q_{PROXYL} [mC]	62.7	52.7	43.5	33.9	31.2	29.4	47.7	40.4	36.6
Γ [nmol/cm ²]	130	109	451	70	65	61	99	84	76
d [μm]	3.1	2.6	2.2	1.4	1.3	1.2	2.4	2.0	1.8

b) H₂O / Aceton

	<u>40</u>	<u>41</u>			<u>44</u>
Scan	2	2	20	100	2
E_p^a [mV]	794	861	860	862	907
ΔE [mV]	58	111	103	97	128
$E_{1/2}$ [mV]	765	806	809	814	843
I_p^a [mA]	5.89	7.25	6.66	5.50	5.45
i_p^a [mA/cm ²]	1.18	1.45	1.33	1.10	1.09
Q_{PROXYL} [mC]	34.7	57.2	45.6	37.0	56.7
Γ [nmol/cm ²]	72	119	95	77	118
d [μm]	1.4	2.2	1.8	1.4	2.0

c) H₂O / THF

	<u>40</u>	<u>41</u>	<u>43</u>
Scan	2	2	2
E_p^a [mV]	811	804	799
ΔE [mV]	60	108	102
$E_{1/2}$ [mV]	781	750	748
I_p^a [mA]	5.29	6.07	5.23
i_p^a [mA/cm ²]	1.06	1.21	1.05
Q_{PROXYL} [mC]	34.0	56.8	51.2
Γ [nmol/cm ²]	71	118	106
d [μm]	1.4	2.2	2.6

d) CH₃CN

	<u>41</u>			<u>44</u>		
Scan	2	20	100	2	20	100
E_p^a [mV]	756	753	744	808	801	797
ΔE [mV]	76	68	48	108	97	84
$E_{1/2}$ [mV]	718	719	720	754	753	755
I_p^a [mA]	3.77	3.06	1.94	8.08	7.29	6.44
i_p^a [mA/cm ²]	0.75	0.61	0.39	1.62	1.46	1.29
Q_{PROXYL} [mC]	26.0	21.0	12.7	57.9	50.5	40.9
Γ [nmol/cm ²]	54	44	26	120	105	85
d [μm]	1.0	0.8	0.5	2.1	1.8	1.5

Die Tabelle enthält außerdem die berechneten Stromdichten i_p^a , die an der effektiven Oberfläche der Elektroden auftreten. Sie liegen beim 2. Scan zwischen 0.75 und 1.62 mA/cm². Für die Belegungsdichten Γ ergeben sich Werte von 54-120 nmol/cm². Die abgeschätzten Filmdicken d betragen 1.0-3.1 μm.

4.4.1 Aktivitätsverlust beim Zyklisieren

Zur Beurteilung des Aktivitätsverhaltens der unterschiedlichen Redoxsiloxane 39, 40, 41 und 43 wurden alle Elektrodenbeschichtungen in den vier Elektrolytsystemen CH₃CN, H₂O, H₂O / Aceton (3:1) und H₂O / THF (2:1) über eine Dauer von 100 Scans

cyclovoltammetrisch untersucht. Von Interesse sind vor allem das Solvatations- und Ablöseverhalten der Elektrodenfilme während des Experiments. Tab. 18 enthält die wichtigsten Messdaten.

Tab. 18: Cyclovoltammetrisches Langzeitverhalten von GFD-2 Filzelektroden, $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$, beschichtet mit PROXYL-Polymeren in unterschiedlichen Elektrolyt-systemen, $v = 20 \text{ mV/s}$

a) Polymer **39**, $\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}$

	CH ₃ CN			H ₂ O			H ₂ O / Aceton			H ₂ O / THF		
Scan	10	50	100	10	50	100	10	50	100	10	50	100
Q_{PROXYL} [mC]	2.11	1.89	1.71	55.4	48.1	43.5	21.4	12.4	8.75	16.6	6.53	4.55
n_{PROXYL} [μmol]	0.02	0.02	0.02	0.57	0.50	0.45	0.22	0.13	0.09	0.17	0.10	0.05
Q^{Scan}/Q^{10} [%]	100	90	81	100	87	79	100	58	41	100	57	27

b) Polymer **40**, $\text{Si}_{60}(\text{P-2-Me})_{10}(\text{F-1})_{50}$

	CH ₃ CN			H ₂ O			H ₂ O / Aceton			H ₂ O / THF		
Scan	10	50	100	10	50	100	10	50	100	10	50	100
Q_{PROXYL} [mC]	3.45	2.96	2.67	31.7	30.4	29.4	27.3	20.1	16.5	26.8	16.2	9.60
n_{PROXYL} [μmol]	0.03	0.03	0.03	0.33	0.32	0.30	0.28	0.21	0.17	0.28	0.17	0.10
Q^{Scan}/Q^{10} [%]	100	89	80	100	96	93	100	74	61	100	60	36

c) Polymer **41**, $\text{Si}_{60}(\text{P-2-Pr})_{10}(\text{F-1})_{25}(\text{Hexyl})_{25}$

	CH ₃ CN			H ₂ O			H ₂ O / Aceton			H ₂ O / THF		
Scan	10	50	100	10	50	100	10	50	100	10	50	100
Q_{PROXYL} [mC]	23.2	16.5	12.7	32.4	28.8	26.3	48.2	41.4	37.0	49.9	36.8	22.7
n_{PROXYL} [μmol]	0.24	0.17	0.13	0.34	0.30	0.27	0.50	0.43	0.38	0.52	0.38	0.24
Q^{Scan}/Q^{10} [%]	100	71	55	100	89	81	100	86	77	100	74	46

d) Polymer **43**, $\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}\text{L}_{0.5}$

	CH ₃ CN			H ₂ O			H ₂ O / Aceton			H ₂ O / THF		
Scan	10	50	100	10	50	100	10	50	100	10	50	100
Q_{PROXYL} [mC]	5.14	4.62	4.25	41.9	38.3	36.6	29.6	20.5	17.2	38.8	26.2	16.0
n_{PROXYL} [μmol]	0.05	0.05	0.04	0.43	0.40	0.38	0.31	0.21	0.18	0.40	0.27	0.17
Q^{Scan}/Q^{10} [%]	100	90	83	100	91	87	100	69	58	100	67	41

e) Polymer **44**, $\text{Si}_{60}(\text{P-2-Pr})_{10}(\text{Hexyl})_{50}$

	CH ₃ CN			H ₂ O / Aceton		
Scan	10	50	100	10	50	100
Q_{PROXYL} [mC]	53.6	44.9	40.9	40.7	39.6	38.0
n_{PROXYL} [μmol]	0.56	0.47	0.42	0.42	0.39	0.37
Q^{Scan}/Q^{10} [%]	100	84	76	100	93	88

Die Elektrodenbeschichtungen **39**, **40** und **43** besitzen in Acetonitril scheinbar eine sehr kleine Mediatormolzahl. Die Ursache ist die zu geringe Polarität des Lösungsmittels, wodurch die Oberflächen der Elektroden nicht vollständig benetzt und der Film nur teilweise solvatisiert wird. Somit können nicht alle Mediatoren detektiert werden. Der Einsatz der apolaren Füllgruppe **10** (Hexyl) zur Anpassung der Beschichtung löst das Problem, wie **41** und **44** beweisen.

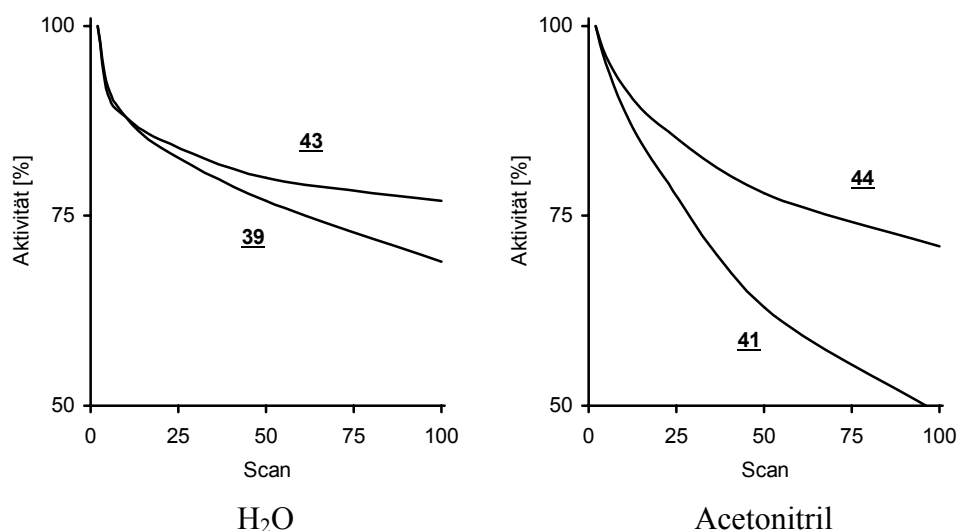


Abb. 32: Aktivitätsverlauf beim Zyklisieren

Die höchsten Redoxaktivitäten zeigen bei identischer Beschichtungstechnik die Elektroden **39**, **40**, **43** in H_2O , **41** in den Mischelektrolyten und **44** in CH_3CN . Den geringsten Verlust, beurteilt durch das Verhältnis Q^{Scan}/Q^{10} , weisen **39**, **40**, **43** in H_2O und **41** in H_2O / Aceton auf. Polymer **44** zeigt in beiden untersuchten Elektrolyten ähnlich gute Werte. Abb. 32 zeigt graphisch den Aktivitätsverlauf verschiedener Elektroden in Wasser bzw. Acetonitril.

Besonders kritisch ist das System H_2O / THF. Alle Elektroden verlieren hier beim Zyklisieren am schnellsten ihre Aktivität. In THF sind die verwendeten Oligosiloxane allgemein sehr gut löslich, ein schnelles Ablösen der Beschichtung ist die Folge.

Für Redoxkatalysen in CH_3CN oder H_2O / Aceton empfiehlt sich die Verwendung der Elektrodenbeschichtungen **41** und **44**, für Wasser sind **39**, **40**, **41** und **43** gleichermaßen geeignet.

4.4.2 Verhalten in basischem wässrigen Elektrolyten

Es ist bekannt, dass die katalytische Alkoholorxidation an PROXYL modifizierten Elektroden basenkatalysiert ist. Bisher wurden die Untersuchungen mit beschichteten Elektroden auf Siloxanbasis nur in neutralen wässrigen Lösungen durchgeführt⁵⁰. Zwei Experimente mit GFD-2 Filzelektroden und dem Polymer **39** sollen klären, ob eine Verwendung der Elektrodenbeschichtung bei $\text{pH} = 9$ oder $\text{pH} = 10$ möglich ist. Als Puffer dient 0.1 M Na_2CO_3 / NaHCO_3 Lösung.

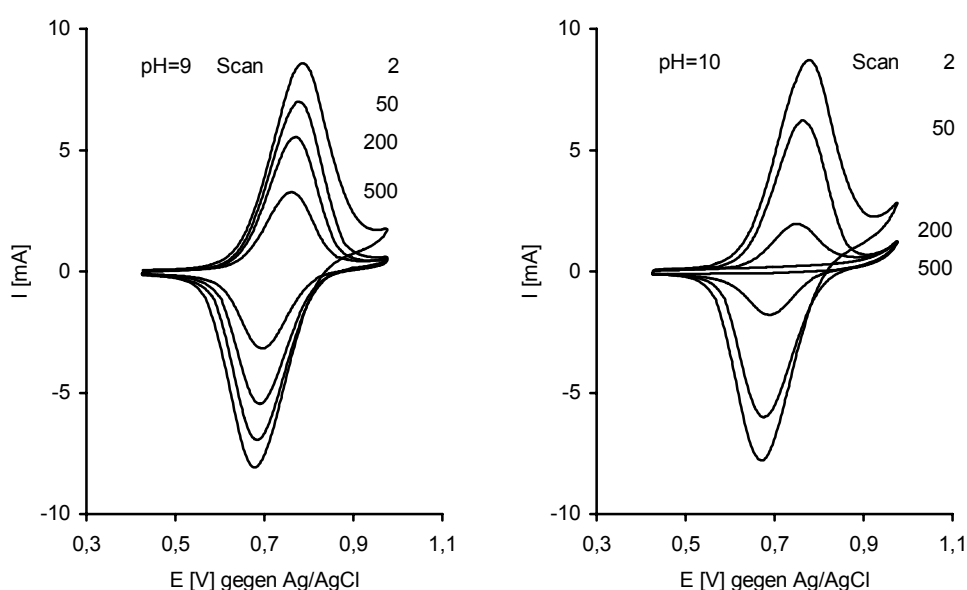


Abb. 33: Langzeitverhalten der Polymerbeschichtung **39** auf GFD-2 Filz, in basischem Carbonatpuffer, $v = 20 \text{ mV/s}$

Wiederholtes Zyklisieren zeigt einen wesentlich stärkeren Aktivitätsverlust der Elektroden bei pH = 10 (Abb. 33). Beim 500. Scan ist bereits kein PROXYL-Mediator mehr zu detektieren, die Elektrode bei pH = 9 büßt etwa 60 % ihrer ursprünglichen beim 10. Scan gemessenen Ladungsmenge ein. Tab. 19 enthält eine Gegenüberstellung der gefundenen Mediatormolzahlen n_{PROXYL} und die Prozentzahlen Q^{Scan}/Q^{10} der Scans 10, 50, 100, 200 und 500. Zum Vergleich dazu verliert eine Elektrode beschichtet mit Polymer **39** in neutraler wässriger Lösung vom 10. bis 500. Zyklus bei sonst gleichen Bedingungen nur 30 % an Aktivität.

Tab. 19: Redoxaktivität von beschichteten Filzelektroden, Polymer **39** in basischem Carbonatpuffer beim wiederholten Zyklisieren

	H ₂ O pH = 9					H ₂ O pH = 10				
Scan	10	50	100	200	500	10	50	100	200	500
Q_{PROXYL} [mC]	66.8	54.3	48.4	41.3	25.3	67.8	49.8	36.2	15.2	0
n_{PROXYL} [μmol]	0.69	0.56	0.50	0.43	0.26	0.70	0.52	0.38	0.16	0
Q^{Scan}/Q^{10} [%]	100	81	72	62	38	100	74	54	23	0

Zwei mögliche Ursachen sind denkbar: Entweder werden die Carbonsäureamidbindungen zwischen den PROXYL-Mediatoren und den Spacern hydrolysiert, oder es kommt zur Ablösung des gesamten Polymernetzwerks durch Spaltung der Si-O-Si Bindungen.

Die Redoxsiloxane sind somit nur bedingt geeignete Elektrodenbeschichtungen für Elektrolyten mit hohen pH-Werten. Ein Einsatz bis pH = 9 ist durchaus denkbar, wenn die Redoxkatalyse mit einem gewünschten Substrat im Neutralen nicht möglich ist.

4.4.3 Lagerung der Elektroden im Elektrolyten

Zur Untersuchung des Ablöseverhaltens bei der Lagerung in Elektrolytlösung wurden alle Elektroden des Langzeittests (Abschnitt 4.4.1) nach dem 100. Scan (Ladungsmenge Q_{PROXYL}^{vor}) im jeweiligen Elektrolyten 14 Tage aufbewahrt und danach zur Bestimmung von Q_{PROXYL}^{Scan} erneut cyclovoltammetrisch untersucht.

Tab. 20: Aktivitätsverhältnisse $Q_{PROXYL}^{Scan} / Q_{PROXYL}^{vor}$ [%] der Elektroden **39**, **40**, **41**, **43** und **44** nach einer Lagerzeit von 14 Tagen im Elektrolyten

	CH ₃ CN		H ₂ O		H ₂ O / Aceton		H ₂ O / THF	
Scan	1	3	1	3	1	3	1	3
39	34	30	79	78	131	96	950	151
40	65	62	98	97	137	106	1080	191
41	100	98	102	100	124	105	304	97
43	74	65	98	95	145	102	303	101
44	95	95	-	-	95	92	-	-

Tab. 20 enthält die berechneten Aktivitätsänderungen $Q_{PROXYL}^{Scan} / Q_{PROXYL}^{vor}$ des ersten und dritten Scans nach der Lagerung. Besonders alterungsbeständig sind die Beschichtungen **41** und **44** in Acetonitril bzw. **40**, **41** und **43** in Wasser. Nennenswerte Aktivitätsverluste sind bei den Elektroden **39** und **40** in Acetonitril zu verzeichnen.

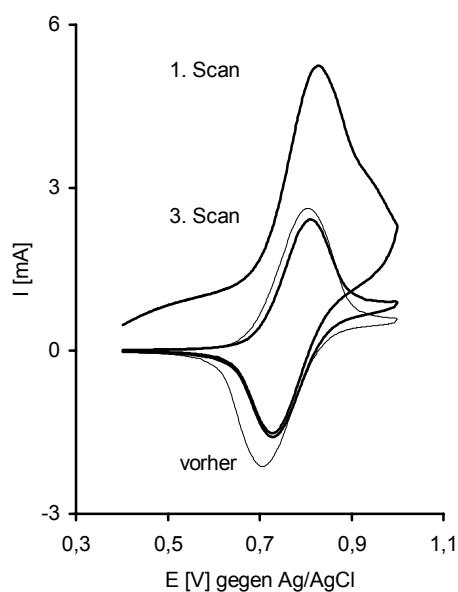


Abb. 34: Polymerbeschichtung **41** auf GFD-2 Filz, Scans nach 14 Tagen Lagerung im Elektrolyten

In den Mischelektrolyten H₂O / Aceton und H₂O / THF können teilweise enorme Ladungsmengenverhältnisse von 131-1080 % beobachtet werden. Abb. 34 zeigt als Beispiel das Verhalten von Polymer **41** in H₂O / THF. Eine bessere Solvation der Schicht nach der Lagerung und damit das Detektieren zusätzlicher Mediatoren als Ursache kann ausgeschlossen werden, da sich die Integration der reduktiven Halbwelle

im Cyclovoltammogramm kaum ändert. Außerdem gleichen sich die Scans sehr schnell wieder an die ursprünglich Gemessenen an. Eine Möglichkeit wäre, dass aufgrund unterschiedlicher Verteilungskoeffizienten bei längerer Lagerung bevorzugt organische Solvensmoleküle die Filmschicht solvatisieren und das Wasser verdrängen. Beim ersten Aufladen kommt es deshalb zu wesentlich stärkeren Diffusionsvorgängen, die einen solch enormen Stromanstieg verursachen könnten. Für das abweichende Verhalten der Elektrode 44 konnte allerdings keine Erklärung gefunden werden.

5 Diffusionseigenschaften ausgewählter Elektrodenfilme

5.1 Diffusionskoeffizient des Elektronenselbstaustauschs zwischen polymergebundenen Mediatoren

Der Ladungstransport-Diffusionskoeffizient D_{CT} beschreibt summarisch die Elektronen- und Gegenionenbewegung innerhalb von Redoxpolymerschichten als eine von der Elektrodenfläche ausgehende Diffusion von Ladung. Er kann mit Hilfe der Chronoamperometrie bestimmt werden. Bei diesem Experiment wird das Potential an der Arbeitselektrode ausgehend von einem Startwert zum Zeitpunkt $t = 0$ sprunghaft auf einen neuen konstanten Wert gebracht und der resultierende zeitliche Verlauf der Stromstärke gemessen. Abb. 35 zeigt das Messergebnis einer mit dem PROXYL-Siloxan **39** beschichteten Filzelektrode in wässrigem Elektrolyt. Die Stromstärke erreicht beim Potentialsprung 0.14 A. Nach einer Zeitdauer von etwa 1 s ist der Strom auf null gesunken, die Elektrode ist der Potentialänderung vollständig gefolgt.

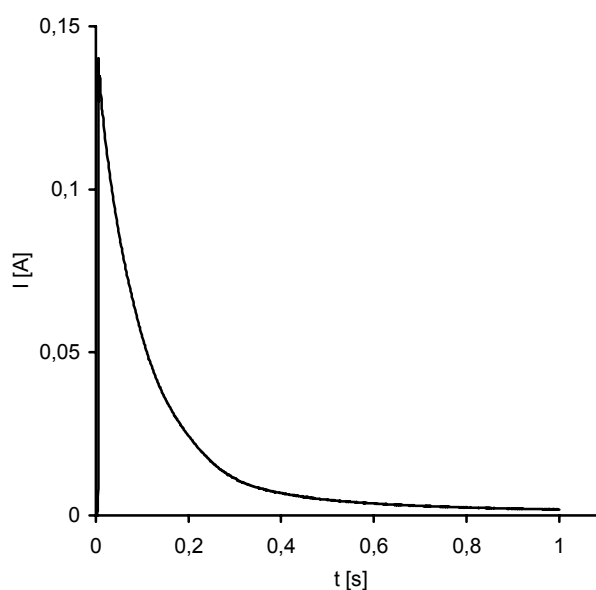


Abb. 35: Chronoamperometrische Messung einer Filzelektrode $1 \times 1 \times 0,2 \text{ cm}^3$, Polymer $\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}$, **39** in 0.1 M Phosphatpuffer pH = 7, Potentialsprung von 0 V auf +1.1 V (Ag/AgCl)

Die Cottrell-Gleichung liefert bei semi-infiniten Diffusionsbedingungen, d.h. kleiner Diffusionszone verglichen mit Elektrodenabstand in der Elektrolysezelle, für die

Auftragung $I(t)$ gegen $t^{-1/2}$ eine Gerade, aus der sich der Diffusionskoeffizient D_{CT} berechnen lässt.

$$I(t) = n F A c_{MED} \sqrt{\frac{D_{CT}}{\pi t}} \quad (14)$$

mit c_{MED} Mediatorkonzentration in der Polymerschicht, n Anzahl der übertragenen Elektronen pro Mediator, F Faradaykonstante, A tatsächliche Elektrodenfläche.

Redoxpolymerfilme erfüllen semi-infinite Bedingungen nur während sehr kurzer Zeitintervalle, wobei gelten muss:

$$D_{CT} \cdot \frac{\tau}{d^2} < 1 \quad (15)$$

mit τ : experimentelle Zeitskala, d : Filmdicke

Dennoch können mit der Cottrell-Gleichung aus dem linearen Bereich der Auftragung näherungsweise Ladungstransport-Diffusionskoeffizienten bestimmt werden.^{14,129,130}

Abb. 36 zeigt den $I(t) - t^{-1/2}$ Plot des Films $\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}$, **39** in wässriger Puffer / Leitsalzlösung. Nur zwischen $3.1 \text{ s}^{-1/2}$ und $2.0 \text{ s}^{-1/2}$ (entspricht $t = 100 \text{ ms}$ bis 250 ms nach dem Potentialsprung) ist Linearität zu erkennen.

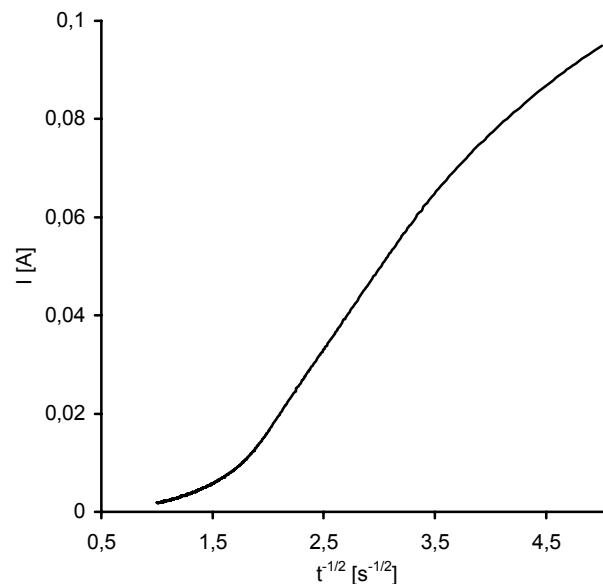


Abb. 36: Auftragung $I(t)$ gegen $t^{-1/2}$ der Messergebnisse von Abb. 35

Die Ergebnisse der Experimente in Wasser und Acetonitril mit den Polymeren **39** bzw. **41** und verschiedenen Filmdicken sind in Tab. 21 zusammengefasst. n_{MED} wird durch

Cyclovoltammetrie bestimmt, die Konzentration c_{MED} in Gleichung (14) durch (16) ersetzt und die Filmdicke d nach den Überlegungen in 3.5.1 abgeschätzt.

$$c_{MED} = \frac{n_{MED}}{d \cdot A} \quad (16)$$

Tab. 21: D_{CT} -Werte der Polymerfilme **39** in Wasser bzw. **41** in Acetonitril

Polymer Solvens	Si ₆₀ (P-4-Me) ₁₀ (F-2) ₅₀ , 39 , H ₂ O	Si ₆₀ (P-2-Pr) ₁₀ (F-1) ₂₅ (Hexyl) ₂₅ , 41 , CH ₃ CN
n_{MED} [μmol]	0.17	0.26
d [μm]	0.82	0.97
$I(t) \cdot t^{1/2}$ [mAs ^{1/2}]	13	22
D_{CT} [10 ⁻⁸ cm ² /s]	1.3	2.3

Alle angegebenen $I(t) \cdot t^{1/2}$ Werte wurden durch lineare Regression im Zeitintervall von 3.1 s^{-1/2} bis 2.0 s^{-1/2} bestimmt. Allgemein steigen die Diffusionskoeffizienten D_{CT} mit zunehmender Filmdicke d . H. Bachmann⁵⁰ ermittelte für Si₆₀H₁₀(R-2/6)₁₀ auf GC ähnliche Werte von 1.4-6.8x10⁻⁸ cm²/s. Bei anderen literaturbekannten Polymer-systemen sind sie um zwei Zehnerpotenzen kleiner. R.W. Murray¹³¹ et al. fanden z.B. für das Poly-[Ru(4-vinyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin)₃²⁺] auf Pt in CH₃CN / LiClO₄ bei verschiedenen Filmdicken 1.6-2.2x10⁻¹⁰ cm²/s.

Die PROXYL-Mediatoren besitzen gute Beweglichkeit in den untersuchten Elektroden-filmen **39** und **41**, d.h. die Beschichtungen stellen solvatisiert äußerst flexible Gerüste dar. Dies ist eine wichtige Voraussetzung zur Anwendung bei präparativen Elektro-lysen, da sich die Mediatoren im Katalysezyklus (Abschnitt 6) gegenseitig regenerieren müssen.

5.2 Abhängigkeit der cyclovoltammetrischen Kenngrößen von der Vorschubgeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit der vollständigen Oxidation oder Reduktion aller Redoxzentren innerhalb eines Elektrodenfilms wird im wesentlichen von zwei Diffusionsvorgängen kontrolliert: dem Elektronenselbstaustausch zwischen den redoxaktiven Spezies und dem Eindringen von solvatisierten Gegenionen aus dem Elektrolyten. Mediatoren, die weiter von der Elektrodenoberfläche entfernt sind, werden nicht direkt, sondern durch

„electron-hopping“ zeitlich verzögert aufgeladen. Diese Vorgänge erfordern eine Annäherung der Zentren durch Diffusion.

Zum Ausgleich der aufgebauten Ladungsunterschiede diffundieren solvatisierte Gegenionen aus dem Elektrolyten in die Filmschicht. Mit zunehmenden Filmdicken verlängert sich die Zeitspanne bis das System den Gleichgewichtszustand erreicht, da die Ionen immer größere Wegstrecken zurücklegen müssen.

Je größer die Vorschubgeschwindigkeit bei der Cyclovoltammetrie gewählt wird, desto unvollständiger reagieren modifizierte Elektroden mit großen Filmstärken im Zeitfenster des Experiments auf die schnellen Potentialänderungen.

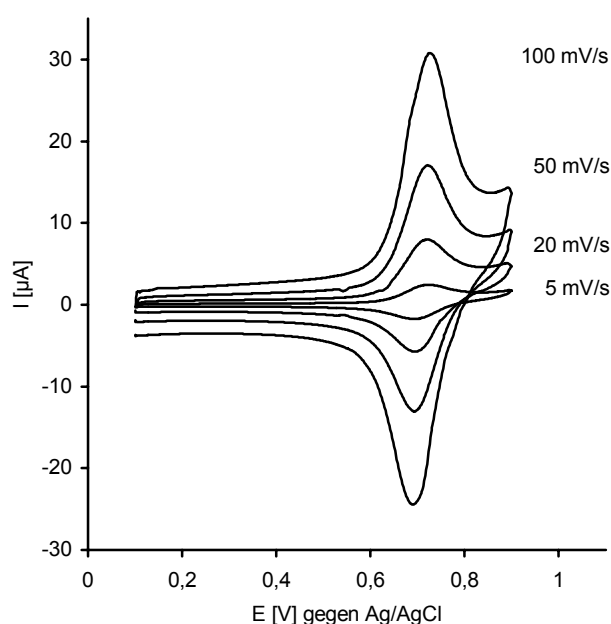


Abb. 37: Cyclovoltammogramme des Polymerfilms $\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}$ **39** auf GC ($A = 0.385 \text{ cm}^2$) in H_2O / Phosphatpuffer pH = 7 bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten

Abb. 37 zeigt zum Vergleich das Cyclovoltammogramm eines sehr dünnen Polymerfilms ($d = 0.1 \text{ }\mu\text{m}$) auf GC. Die Diffusionsvorgänge sind innerhalb des CV-Zeitfensters vollständig abgeschlossen. Die Peakseparationen betragen nur 25-35 mV und sind nahezu unabhängig von ν (ideales Nernst'sches Redoxsystem), I_p ist proportional zu ν .

Dickere Filme lassen jedoch aus den oben beschriebenen Gründen ein anderes Verhalten erwarten. Zunächst wird die Entwicklung des anodischen Peakstroms I_p^a mit wachsendem ν untersucht. Tab. 22 enthält die gemessenen Ströme zweier Elektroden in H_2O und Acetonitril mit Vorschubgeschwindigkeiten von 1 mV/s bis 1 V/s. Um

festzustellen ob $I_p - v$ oder $I_p - v^{1/2}$ Proportionalität vorliegt wurden die jeweiligen Quotienten I_p^a/v und $I_p^a/v^{1/2}$ berechnet.

Tab. 22: I_p^a in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit v

a) **39** auf Graphitfilz 1x1x0.2 cm³ in H₂O / 0.1 M Phosphatpuffer / 0.1 M NaClO₄

v [mV/s]	1	5	10	20	25	50	75	100	200	400	500	750	10 ³
I_p^a [mA]	0.35	1.02	1.99	3.66	4.32	7.67	10.1	12.5	19.3	28.3	31.7	38.9	44.6
I_p^a/v [AsV ⁻¹]	0.22	0.20	0.20	0.18	0.17	0.15	0.14	0.13	0.10	0.07	0.06	0.05	0.04
$I_p^a/v^{1/2}$ [As ^{1/2} V ^{-1/2}]	0.22	0.46	0.63	0.82	0.86	1.08	1.17	1.25	1.36	1.41	1.41	1.42	1.41

b) **41** auf Graphitfilz 1x1x0.2 cm³ in CH₃CN / 0.1 M NaClO₄

v [mV/s]	1	5	10	25	50	100	200	400	500	750	10 ³
I_p^a [mA]	0.35	1.67	3.31	7.79	12.0	17.8	25.4	35.3	39.4	48.4	55.4
I_p^a/v [AsV ⁻¹]	0.35	0.33	0.33	0.31	0.24	0.18	0.13	0.09	0.08	0.06	0.06
$I_p^a/v^{1/2}$ [As ^{1/2} V ^{-1/2}]	0.35	0.75	1.05	1.56	1.70	1.78	1.79	1.77	1.76	1.76	1.75

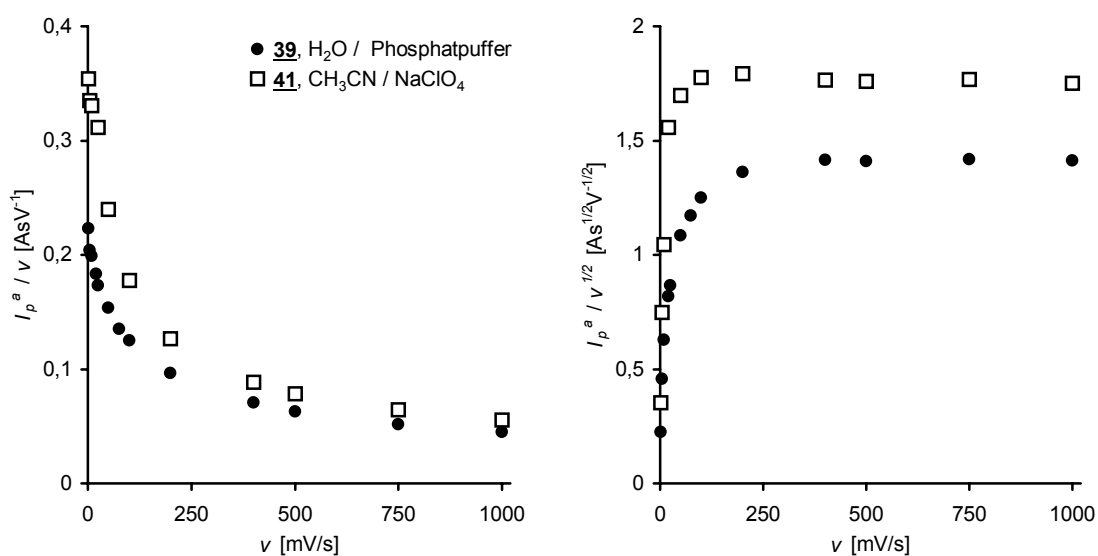


Abb. 38: I_p^a/v (v) und $I_p^a/v^{1/2}$ (v) Plots der Elektrodenfilme Si₆₀(P-4-Me)₁₀(F-2)₅₀ **39** und Si₆₀(P-2-Pr)₁₀(F-1)₂₅(Hexyl)₂₅ **41** auf Filz, 1x1x0.2 cm³ in H₂O bzw. CH₃CN

Die aus den Messwerten abgeleiteten Funktionen $I_p^a(v)$ der untersuchten Elektroden zeigen in beiden Lösungsmitteln keine $I_p^a - v$ Abhängigkeit. Ab etwa 200 mV/s kann jedoch $I_p^a - v^{1/2}$ Proportionalität beobachtet werden (Abb. 38). Bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten bis 100 mV/s können die Elektronentransfervorgänge und die Gegenionenbewegung dem angelegten Potential unmittelbar folgen. Darüber werden die Vorgänge geschwindigkeitsbestimmend. Die Elektroden reagieren auf die schnellen Potentialvorgaben nur noch unvollständig und zeigen die von F.C Anson¹²⁴ beobachtete $I_p^a - v^{1/2}$ Proportionalität.

Wie oben bereits erwähnt ist bei einem idealen reversiblen Nernst'schen Redoxsystem das Peakpotential E_p unabhängig von v .¹³⁰ Es gilt:

$$|E_p - E_{1/2}| = 2.2 \cdot \frac{RT}{nF} = 56.5 \text{ mV} \cdot \frac{1}{n} \quad (17)$$

$$\text{mit } E_{1/2} = E^0 - 28.0 \text{ mV für } T = 298.15 \text{ K}$$

Zur Überprüfung wurden zwei Elektroden mit den Polymerfilmen **39** und **41** in Wasser bzw. Acetonitril mit Vorschubgeschwindigkeiten von 1 mV/s bis 1 V/s durch Cyclovoltammetrie untersucht. Tab. 23 enthält die gefundenen experimentellen Daten und die berechneten $|E_p^a - E_{1/2}|$ Beträge.

Tab. 23: $|E_p - E_{1/2}|$ Werte in Abhängigkeit von v

a) $\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}$, **39** auf Graphitfilz $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$ in $\text{H}_2\text{O} / 0.1 \text{ M Phosphatpuffer} / 0.1 \text{ M NaClO}_4$

v [mV/s]	1	5	10	20	25	50	100	150	200	400	500	750	10^3
E_p^a [mV]	737	741	748	758	762	778	801	821	833	882	903	950	989
$E_{1/2}$ [mV]	734	732	733	733	733	733	733	734	733	734	735	737	739
$ E_p^a - E_{1/2} $ [mV]	3	9	15	25	29	45	68	87	100	148	168	213	250

b) $\text{Si}_{60}(\text{P-2-Pr})_{10}(\text{F-1})_{25}(\text{Hexyl})_{25}$, **41** auf Graphitfilz $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$ in $\text{CH}_3\text{CN} / 0.1 \text{ M NaClO}_4$

v [mV/s]	1	5	10	20	25	50	100	200	400	500	750	10^3
E_p^a [mV]	729	736	746	767	772	796	826	880	945	968	1001	1030
$E_{1/2}$ [mV]	726	723	722	720	720	721	721	723	724	726	728	732
$ E_p^a - E_{1/2} $ [mV]	3	13	24	47	52	75	105	157	221	242	273	298

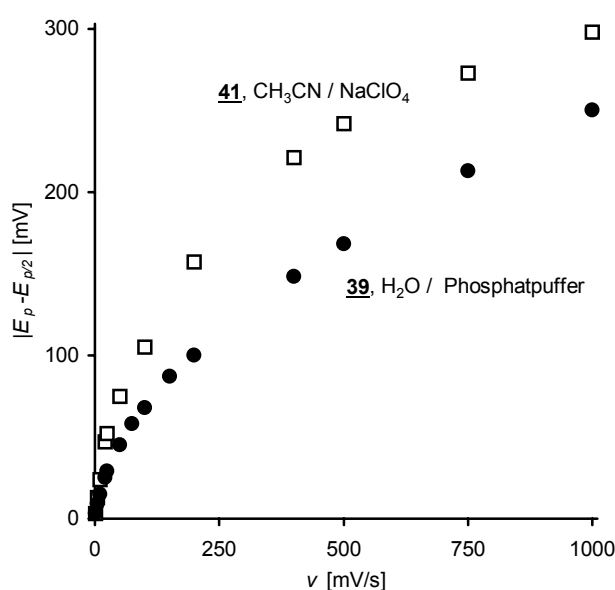


Abb. 39: $|E_p - E_{1/2}| = f(v)$ Plots der Elektrodenfilme $\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}$ **39** und $\text{Si}_{60}(\text{P-2-Pr})_{10}(\text{F-1})_{25}(\text{Hexyl})_{25}$ **41** auf Filz $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$ in H_2O bzw. CH_3CN

Die graphische Auftragung der Funktion $f(v) = |E_p - E_{1/2}|$ zeigt Abb. 39. Unter Nernst'schen Bedingungen wären beide Kurven Konstanten. Die Messpunkte folgen jedoch einer Exponentialfunktion (Exponent < 1).

Die gefundenen Abhängigkeiten der cyclovoltammetrischen Kenngrößen I_p^a und E_p^a von der Vorschubgeschwindigkeit v lassen den Schluss zu, dass es sich bei den modifizierten Elektroden dieser Arbeit um komplexe Systeme handelt, die nicht mit den einfachen elektrochemischen Modellen beschrieben werden können. Um das Verhalten der Beschichtungen ansatzweise zu charakterisieren sind Ergebnisse einer Vielzahl von unterschiedlichen Experimenten notwendig.

5.3 Bestimmung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe in den Filmen mit der rotierenden Scheibenelektrode

Allgemein gibt es drei verschiedene Arten von Massentransport, die die auftretenden Teilchenbewegungen an einer Elektrode beschreiben: die Diffusion, die Konvektion und die Migration. Der Gesamtfluss einer Spezies lässt sich mathematisch nach der Nernst-Plank-Gleichung durch Summierung der Transportmöglichkeiten berechnen. Die Voltammetrie an der rotierenden Scheibenelektrode ist eine hydrodynamische Methode, die einen konstanten Fluss des Substrats ausschließlich durch Konvektion erzwingt.

Erste Veröffentlichungen zur Bestimmung der elektrokatalytischen Eigenschaften von Monoschichten mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode stammen aus dem Jahr 1980 von W.J. Albery¹³² bzw. N. Oyama und F.C. Anson¹³³. Albery untersuchte mit Thionin modifizierte Pt und SnO₂ Elektroden, Oyama und Anson mit Poly-4-vinylpyridin beschichtete Graphitelektroden. J. Koutecky und V.G. Levich¹³⁴ stellten bereits 1956 die entsprechende Theorie für diesen einfachen Fall auf. (Abb. 40)

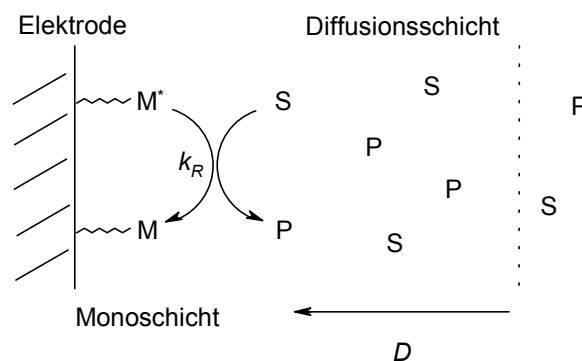


Abb. 40: Modifizierte Elektrode mit Mediator-Monoschicht in Substratlösung

Als kinetische Schritte werden der Massentransport der Substratmoleküle aus der Lösung zur Elektrode („Levich Fluss“, Diffusionskoeffizient D) und die Reaktion zwischen Substrat und Mediator (Geschwindigkeitskonstante k_R) zum Produkt berücksichtigt.

Bei polymermodifizierten Elektroden müssen jedoch wesentlich komplexere Abläufe einbezogen werden. Umfangreiche theoretische Überlegungen dazu stammen von J.M. Saveant und C.P. Andrieux¹³⁵. Hier werden insgesamt vier Vorgänge an der Elektrode berücksichtigt: der Massentransport des Substrats aus der Lösung zum Film durch Konvektion, die Diffusion des Substrats in den Film, der Elektronenaustausch zwischen

den Mediatormolekülen und die Kinetik des Elektronenaustauschs zwischen Substrat und Mediator.

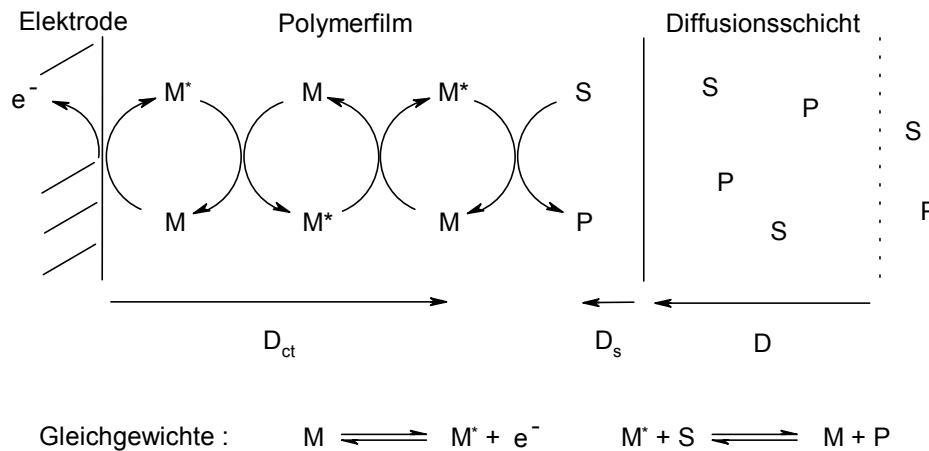


Abb. 41: Polymermodifizierte Elektrode in Substratlösung. M, M*: Mediator-Redoxpaar; S / P: Substrat / Produkt; D_{CT} Diffusionskoeffizient des Elektronenselbstaustauschs; D_S Diffusionskoeffizient von S und P im Film; D Diffusionskoeffizient von S und P in Lösung

Vorraussetzungen zur Anwendung der Theorie sind die Reversibilität des Elektronenaustauschs zwischen Mediator und Substrat, leichtes Übertreten des Substrats an der Grenzschicht Film / Lösung, homogene Filmstruktur und einheitliche Filmstärke. Die Migration und Aktivitätseffekte werden dagegen vernachlässigt. H. Bachmann⁵⁰ konnte zeigen, dass es sich bei Verwendung der Substrate Ferrocen in CH_3CN bzw. Hydrochinon in H_2O zusammen mit PROXYL modifizierten Elektroden um den Fall handelt, der nach J.M. Saveant und C.P. Andrieux¹³⁵ durch das Konzentrationsprofil in Abb. 42 beschrieben wird.

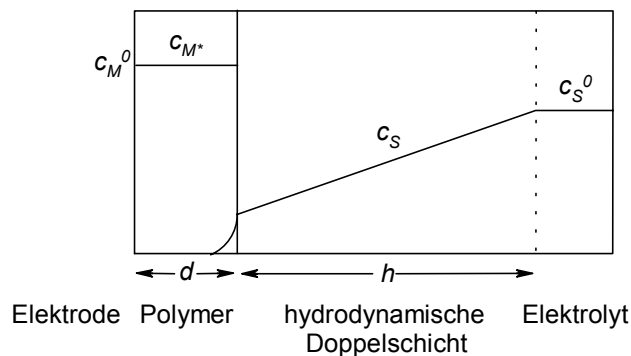


Abb. 42: Konzentrationsprofil von Substrat und Mediator im Film (Dicke d), in der hydrodynamischen Doppelschicht (Dicke h) und im Elektrolyt

Mit bekannter Substratkonzentration c_S , Dicke d des Polymerfilms und des Verteilungskoeffizienten κ von Substrat S zwischen Film und Elektrolyt lässt sich mit der Grenzstromdichte I_G der Diffusionskoeffizient D_S des Substrats im Film berechnen.

$$D_S = \frac{I_G \cdot d}{n \cdot F \cdot A \cdot \kappa \cdot c_A^0} \quad (18)$$

Der Strom I_G ist als Achsenabschnitt aus der Auftragung I_{PL}^{-1} gegen $\omega^{-1/2}$ („inverser Levich Plot“) durch Extrapolation von $\omega \rightarrow 0$ erhältlich. I_{PL} ist die Plateaustromstärke der Substratoxidation, die durch linear-sweep Voltammogramme an der rotierenden Scheibenelektrode in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω gemessen wird.

5.3.1 Diffusionskoeffizient von Ferrocen im Polymerfilm **41**

In Acetonitril dient Ferrocen aufgrund seiner stabilen Redoxzustände und wegen seines günstig liegenden Redoxpotentials (550 mV niedriger als polymergebundene PROXYL-Mediatoren) als Substrat. Außerdem bietet die Molekülgröße ideale Voraussetzungen für kinetische Untersuchungen.

Nachfolgend wird der Diffusionskoeffizient D_{FC} im Polymerfilm **41** mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode bestimmt. Als Trägermaterial dient eine GC-Scheibenelektrode mit einer Fläche von 38.5 mm^2 , die zuvor durch spin-coating mit 5-15 μl der 10^{-3} M Polymerlösung von **41** beschichtet wird.

Der literaturbekannte D_{FC} Wert beträgt $2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Belegungsdichte Γ und die Filmdicke d der eingefahrenen Elektrode werden zuvor bei $\nu = 20 \text{ mV/s}$ cyclovoltammetrisch bestimmt. Alle Voltammogramme wurden mit 10 mV/s Vorschubgeschwindigkeit im Potentialbereich von 0 V bis +1.2 V aufgenommen. Abb. 43 zeigt Voltammogramme bei 1 mM Ferrocenkonzentration in Acetonitril an einem $0.86 \mu\text{m}$ dicken, gequollenem Film des Polymers $\text{Si}_{60}(\text{P-2-Pr})_{10}(\text{F-1})_{25}(\text{Hexyl})_{25}$ **41** in Abhängigkeit von ω .

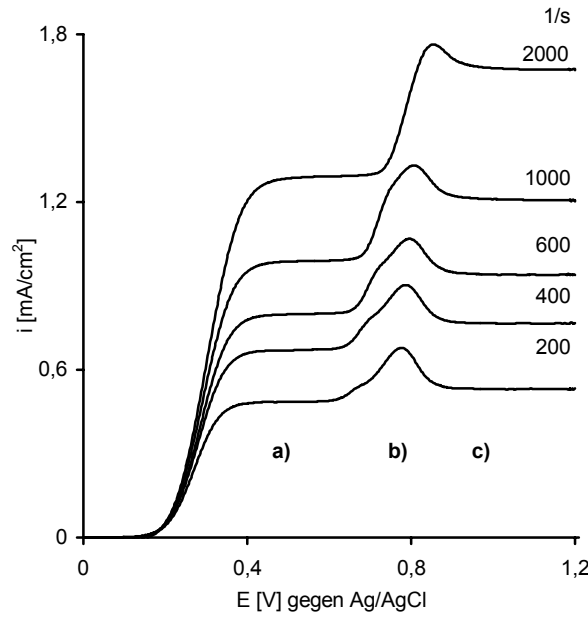


Abb. 43: RDE Voltammogramme einer 1×10^{-3} M Ferrocen-Lösung an einer beschichteten GC-Elektrode, $\Gamma = 2.3 \times 10^{-7}$ mol/cm²

Das Voltammogramm kann in drei Zonen eingeteilt werden:

- a)** Plateaustrom der Ferrocenoxidation an der Elektrodenoberfläche nach erzwungener hydrodynamischer Diffusion durch den Film. Die Plateauhöhe steigt mit wachsender Elektrodendrehzahl.
- b)** Peak der PROXYL Mediatoren im Film, verstärkt durch katalytische Oxidation des Ferrocen. Ohne Ferrocen im Elektrolyten verändert sich der Peak nicht und hätte die gleiche Form wie im Cyclovoltammogramm.
- c)** Summe der direkten und katalysierten Ferrocenoxidation bei konstantem Ferrocen-eintrag.

Die Plateaströme I_{PL} der direkten Ferrocenoxidation an der Elektrodenoberfläche bei den verschiedenen Kreisfrequenzen werden gegen $\omega^{-1/2}$ aufgetragen. Aus diesen Levich-Plots (Abb. 44) erhält man die gesuchte Stromstärke I_G^{-1} .

$$D_{FC} = \frac{I_G \cdot d}{n \cdot F \cdot A \cdot \kappa \cdot c_{FC}^0} \quad (19)$$

Für den Verteilungskoeffizient κ wird 1 angenommen. Da die Substratkonzentration im Film vermutlich kleiner als in der Lösung und folglich $\kappa < 1$ ist, kann der berechnete Diffusionskoeffizient mit Sicherheit nicht als zu groß angesehen werden.

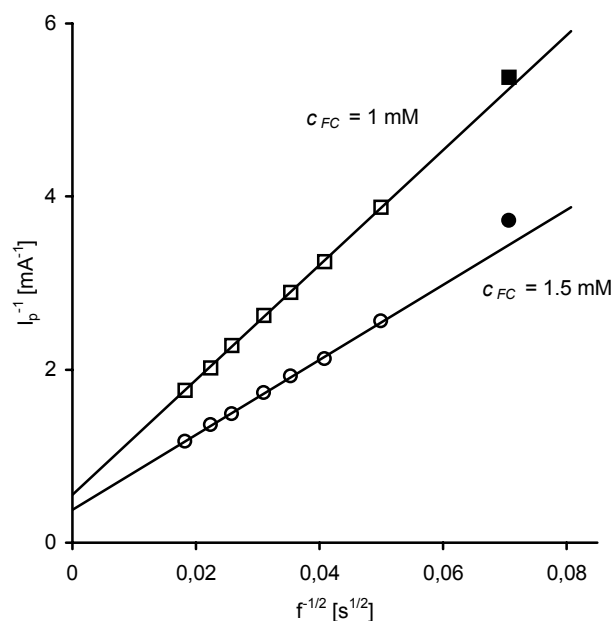


Abb. 44: Inverse Levich-Plots zu verschiedenen molaren Ferrocen-Lösungen an einer mit $\text{Si}_{60}(\text{P-2-Pr})_{10}(\text{F-1})_{25}(\text{Hexyl})_{25}$ bedeckten GC-Elektrode, $\Gamma = 2.3 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$

Tab. 24: Diffusionskoeffizienten von Ferrocen im Polymerfilm **41**

Polymer, Solvens	$\text{Si}_{60}(\text{P-2-Pr})_{10}(\text{F-1})_{25}(\text{Hexyl})_{25}$, 41 , CH_3CN	
$n_{\text{MED}} [10^{-8} \text{ mol}]$	0.87	
$\Gamma [10^{-8} \text{ mol/cm}^2]$	2.26	
$d [\mu\text{m}]$	0.86	
$c_{\text{FC}} [10^{-6} \text{ mol/cm}^3]$	1.00	1.50
$I_{\text{G}} [\text{mA}]$	1.85	2.62
$D_{\text{FC}} [10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}]$	4.3	4.0

Tab. 24 enthält alle experimentellen Parameter die zur Ermittlung von D_{FC} benötigt werden und die daraus berechneten, ungefähren Diffusionskoeffizienten. Der Vergleich der D_{FC} -Werte im Polymerfilm **41** mit dem Diffusionskoeffizienten in reinem CH_3CN / TBAP zeigt, dass das PROXYL-Siloxan als Elektrodenbeschichtung die Diffusion der Ferrocenmoleküle nur wenig behindert.

5.3.2 Diffusionskoeffizient von Hydrochinon im Polymerfilm 39

Analog zu 5.3.1 wird das Diffusionsverhalten von Hydrochinon im Redoxfilm 39 untersucht. Der Diffusionskoeffizient von Hydrochinon in wässriger 0.1 M KNO_3 Lösung bei $\text{pH} = 7$ beträgt $7.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ¹³⁶, im Polymerfilm $\text{Si}_{60}\text{H}_{50}(\text{R-6/8})_{10}$ je nach Dicke und Hydrochinonkonzentration $2.8\text{--}4.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ⁵⁰. Das Gleichgewichtspotential E_{HQ}^0 des Zweielektronenredoxsystems liegt in 0.1 M Phosphatpuffer / 0.1 M NaClO_4 an Glassy Carbon bei +50 mV. Abb. 45 zeigt die RDE Voltammogramme von 1 mM gelöstem Hydrochinon an einem gequollenen, $2.20 \mu\text{m}$ dicken Film des Polymers $\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}$ 39 in Abhängigkeit von ω .

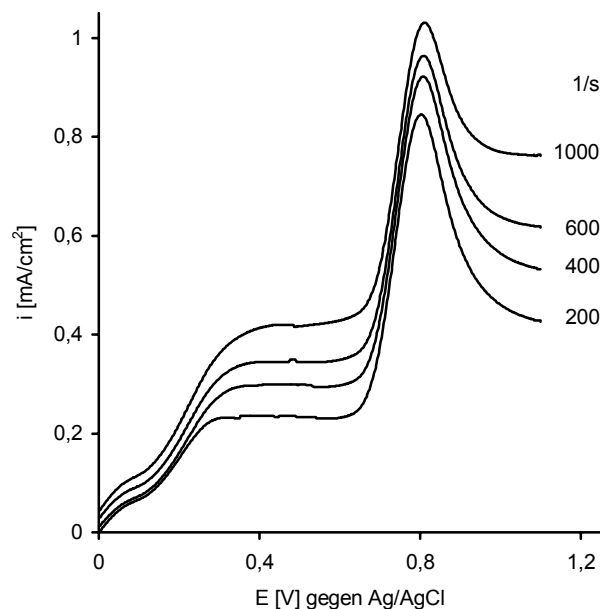


Abb. 45: RDE Voltammogramme einer 1 mM Hydrochinon Lösung an einer modifizierten GC-Elektrode, $\Gamma = 4.50 \times 10^{-8} \text{ mol}/\text{cm}^2$

Das Verhalten des Film / Substratsystems ist vollkommen analog zur Ferrocenoxidation in Acetonitril. Die Voltammogramme zeigen ebenfalls die drei dort beobachteten Zonen. Für die Oxidation des Hydrochinons am Elektrodenfilm ist allerdings eine Überspannung von +0.2 V gegenüber der Reaktion an einer blanken Glassy Carbon Elektrode notwendig. Mit den Plateaustömen I_{PL} und den daraus abgeleiteten Levich Plots (Abb. 46) wurden die Grenzströme I_{G} für die Hydrochinonkonzentrationen 1 mM und 2 mM bestimmt.

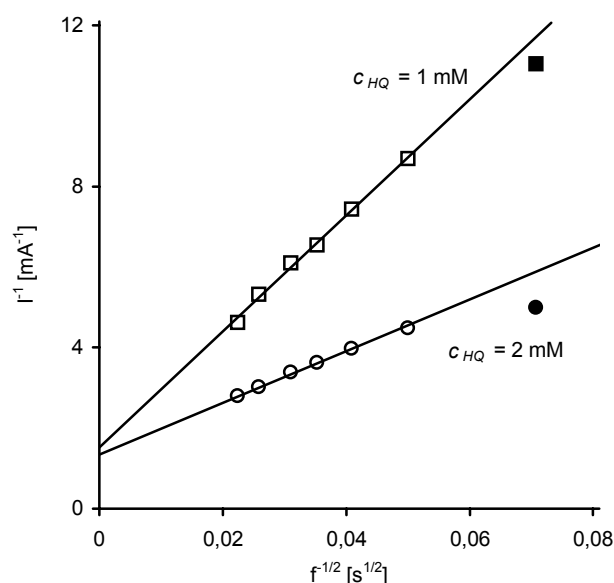


Abb. 46: Inverse Levich-Plots zu verschiedenen molaren Hydrochinon-Lösungen an einer mit $1.3 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ $\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}$ bedeckten GC-Elektrode

Tab. 25 enthält die Filmparameter, die experimentellen Daten sowie die berechneten Diffusionskoeffizienten. Die Berechnung erfolgte analog zu 5.3.1.

Tab. 25: Diffusionskoeffizient von Hydrochinon im Polymerfilm **39**

Polymer, Solvens	$\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}$, 39 , H_2O	
$n_{\text{MED}} [10^{-8} \text{ mol}]$	1.73	
$\Gamma [10^{-8} \text{ mol/cm}^2]$	4.50	
$d [\mu\text{m}]$	2.20	
$c_{\text{HQ}} [10^{-6} \text{ mol/cm}^3]$	1.00	2.00
$I_G [\mu\text{A}]$	652	743
$D_{\text{HQ}} [10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}]$	1.9	1.1

Die gefundenen D_{HQ} Werte sind nur unwesentlich kleiner als an blanken Elektroden. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten der Polymerbeschichtung $\text{Si}_{60}\text{H}_{50}(\text{R-6/8})$ liegen mit $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}^{50}$ zum Vergleich deutlich ungünstiger. Anscheinend ist die Beschichtung **39** in Wasser ein hervorragend solvatisiertes und diffusionsgängiges Polymer. Die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Substratkonzentration ist wahrscheinlich auf die Annahme von $\kappa = 1$ zurückzuführen. Bei zunehmendem c_{HQ} bzw. c_{FC} sinkt κ , da der Polymerfilm nicht eine beliebig große Anzahl von Molekülen aufnehmen kann.

Allgemein sind die PROXYL-Siloxane sowohl in Wasser als auch in Acetonitril sehr gut quellbar und stellen der Bewegung der Leitsalzen, den Lösungsmittel- und anderen ungeladenen Molekülen nur geringen Widerstand entgegen. Dieser Sachverhalt spielt bei der Verwendung der Elektroden zur Redoxkatalyse eine große Rolle. Die lösungsmittelähnliche, mit Redoxzentren beladene Polymerstruktur schafft im Vergleich zur blanken Elektrodenoberfläche eine sehr ausgedehnte Reaktionsdomäne, in der Edukt- und Produktmoleküle ständig in und aus dem Film diffundieren können.

6 Redoxkatalyse an PROXYL-Siloxanfilzelektroden

6.1 Katalyse der anodischen Alkoholorxidation mit PROXYL als Mediator

Die polymerbeschichteten Filzelektroden sollen auf ihre Eignung zur Redoxkatalyse in verschiedenen Elektrolytsystemen untersucht werden. Als Substrate dienen substituierte Allyl- und Benzylalkohole, die durch das Nitroxyl / Nitrosonium Redoxpaar katalytisch in die entsprechenden Aldehyde bzw. Ketone überführt werden. Abb. 47 zeigt das Prinzip der elektrochemischen Redoxkatalyse mit PROXYL als Mediator.¹³⁷

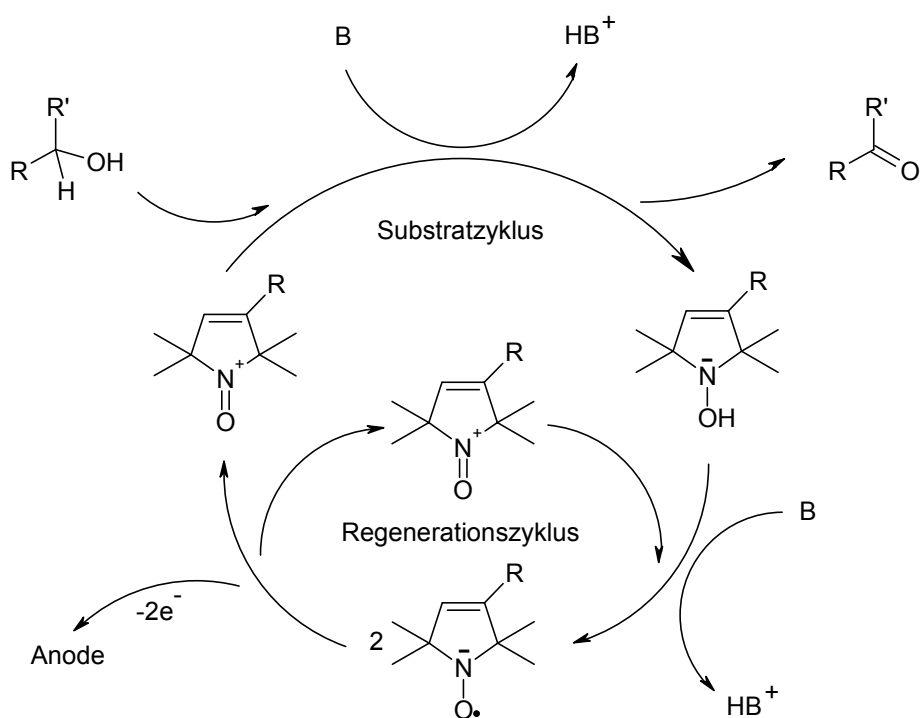
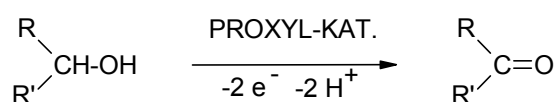


Abb. 47: Prinzip der PROXYL-katalysierten elektrochemischen Alkoholorxidation

Der Substratalkohol $RR'CH-OH$ wird im Substratzyklus durch ein elektrochemisch gebildetes Nitrosoniumion in das Produkt $RR'C=O$ überführt, wobei der Mediator selbst zum Hydroxylamin reduziert wird. Die Regeneration erfolgt durch Komproportionierung mit einem zweiten Nitrosoniumion in der Reaktionsschicht der Elektrode. Insgesamt ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



Die Katalyse findet nur in Gegenwart einer Base, oben mit B bezeichnet, statt. In Acetonitril wird wegen seiner Oxidationsstabilität 2,6-Lutidin verwendet. Pro Substratmolekül sind mindestens zwei Äquivalente nötig. Im wässrigen System reicht selbst bei neutralem pH-Wert die Basizität anorganischer Puffersalze aus um die Katalyse zu ermöglichen.

Zur Bewertung der Katalyse werden die Stromgrößen I_{MED} und I_{KAT} (Abb. 48) bestimmt. Dazu wird zuerst das Cyclovoltammogramm a) einer bereits eingefahrenen Filzelektrode aufgenommen und danach das CV b) in Gegenwart eines Substrats gemessen.

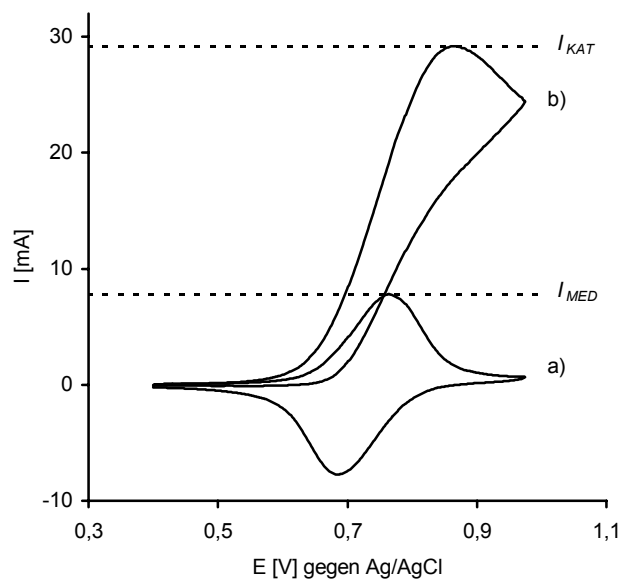


Abb. 48: Die cyclovoltammetrischen Kenngrößen I_{MED} und I_{KAT}

Aus diesen beiden Kenngrößen und der Substratkonzentration $c_{Substrat}$ lässt sich die molare katalytische Effizienz CE [mM^{-1}] wie folgt berechnen:

$$CE = \frac{\frac{I_{KAT}}{I_{MED}} - 1}{c_{Substrat}} \quad (20)$$

CE wird zur Bewertung der katalytischen Eigenschaften unterschiedlicher Elektrodenfilme und zum Vergleich der Substrate untereinander herangezogen.

6.2 Benzylalkohole als Substrate

Abb. 49 zeigt die Cyclovoltammogramme von mit PROXYL-Siloxan **39** modifizierten Filzelektroden in reinem Leitsalzelektrolyt (H_2O / 0.1 M Phosphatpuffer pH = 7) und in Gegenwart von Benzyl-, 4-Methylbenzyl-, 4-Methoxybenzyl- und Piperonylalkohol mit Substratkonzentrationen von 5, 10 und 20 mmol/l. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug bei allen Messungen 20 mV/s. Die Potentialangaben beziehen sich auf die verwendete Ag/AgCl Referenzelektrode.

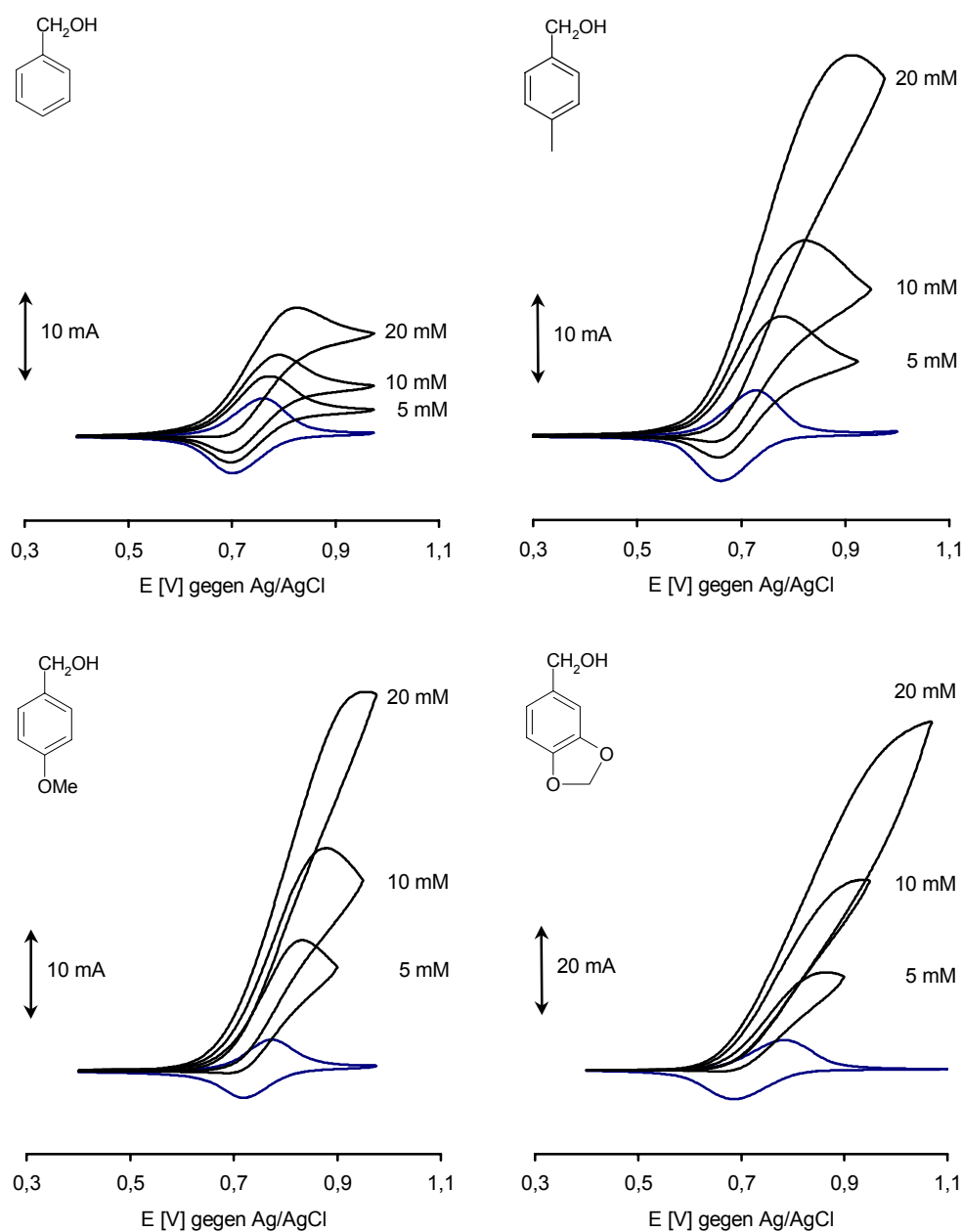


Abb. 49: Cyclovoltametrische Katalysekurven von Benzylalkoholen 5, 10, 20 mM in H_2O / Phosphatpuffer pH = 7 an Filzelektroden $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$, beschichtet mit Polymer **39**, $\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}$

Das Oxidationspotential des PROXYL-Mediators beträgt bei den verwendeten Elektroden in Wasser 725-775 mV. Dies ist auf unterschiedliche Belegungsdichten zurückzuführen, die durch mehrmalige Verwendung der Elektroden zustande kommt. Die Maxima bzw. Plateaus der Katalysekurven E_{KAT} verschieben sich mit steigender Alkoholkonzentration zunehmend zu positiveren Potentialen, da die Substratdiffusion im Polymerfilm geschwindigkeitsbestimmend wird.

Zur Klassifizierung der unterschiedlichen Substrate wurden die Oxidationspotentiale E_{Ox} der direkten elektrochemischen Alkoholoridation durch Cyclovoltammetrie in CH_3CN / TBAP an einer Pt Scheibenelektrode gemessen. Die Konzentration der Alkohole betrug dabei 10 mmol/l, die Vorschubgeschwindigkeit 20 mV/s. Wasser kann wegen beginnender Zersetzung ab +1.2 V bei den zu erwartenden Potentialen nicht als Solvens verwendet werden. Die ermittelten Werte betragen +2.23 V für Benzyl-, +1.99 V für 4-Methylbenzyl-, +1.56 V für 4-Methoxybenzyl- und +1.40 V für Piperonylalkohol. Somit erreicht die Potentialdifferenz zwischen direkter und katalytischer Oxidation beim Benzylalkohol mit 1.2-1.4 V den höchsten Wert. Allerdings können nur geringe Katalyseströme I_{KAT} und damit kleine CE -Werte von 0.12 mM^{-1} verzeichnet werden. Mit den substituierten Benzylalkoholen dagegen werden bis zu 0.64 mM^{-1} erreicht. Ausschlaggebend hierfür ist die geringere Oxidationspotentialdifferenz zwischen Mediator und Substrat. Methoxy- und alkylsubstituierte Benzylalkohole besitzen aufgrund der höheren Elektronendichte niedrigere Oxidationspotentiale E_{Ox} . Tab. 26 umfasst alle experimentell ermittelten Cyclovoltammetriedaten der PROXYL-Elektrodenfilme **39**, **41** und **43** in Gegenwart der primären und sekundären Benzylalkohole und die berechneten CE -Werte.

Tab. 26: Katalytische Effizienz der Elektrodenfilme **39**, **41** und **43** auf Filz, Abmessung $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$ in verschiedenen Elektrolytsystemen, substituierte primäre und sekundäre Benzylalkohole als Substrate

a) Benzylalkohol, $E_{Ox} = +2.23 \text{ V}$

Solvens	CH_3CN			H_2O , pH = 7			H_2O , pH = 9		
Polymerfilm	41			39			39		
I_{MED} [mA]	5.67			4.49			6.59		
n_{MED} [μmol]	0.40			0.35			0.55		
$c_{Substrat}$ [mM]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
E_{KAT} [V]	0.96	0.96	0.97	0.77	0.79	0.83	0.80	0.83	0.85
I_{KAT} [mA]	5.91	6.30	6.92	7.07	9.65	15.22	11.05	15.00	22.51
CE [mM^{-1}]	0.01	0.01	0.01	0.12	0.12	0.12	0.13	0.13	0.12

b) 4-Methoxybenzylalkohol, $E_{Ox} = +1.56$ V

Solvens	CH ₃ CN			H ₂ O, pH = 7			H ₂ O, pH = 9		
Polymerfilm	<u>41</u>			<u>39</u>			<u>39</u>		
I_{MED} [mA]	2.77			3.70			5.98		
n_{MED} [μmol]	0.18			0.28			0.49		
$c_{Substrat}$ [mM]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
E_{KAT} [V]	0.97	0.99	1.04	0.83	0.88	0.95	0.83	0.87	0.96
I_{KAT} [mA]	4.07	5.21	7.21	15.61	26.61	45.31	21.01	35.31	59.91
CE [mM ⁻¹]	0.09	0.09	0.09	0.64	0.62	0.56	0.50	0.49	0.45

c) 3-Methoxybenzylalkohol, $E_{Ox} = +1.75$ V

Solvens	CH ₃ CN			H ₂ O, pH = 7			H ₂ O, pH = 9		
Polymerfilm	<u>41</u>			<u>43</u>			<u>43</u>		
I_{MED} [mA]	1.37			6.61			6.21		
n_{MED} [μmol]	0.09			0.51			0.51		
$c_{Substrat}$ [mM]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
E_{KAT} [V]	0.78	0.79	0.80	0.76	0.78	0.85	0.79	0.81	0.88
I_{KAT} [mA]	1.71	1.86	2.19	9.85	13.29	22.91	13.76	19.11	30.91
CE [mM ⁻¹]	0.04	0.04	0.03	0.10	0.10	0.12	0.24	0.21	0.20

d) 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, $E_{Ox} = +1.26$ V

Solvens	CH ₃ CN			H ₂ O, pH = 7			H ₂ O, pH = 9		
Polymerfilm	<u>41</u>			<u>39</u>			<u>39</u>		
I_{MED} [mA]	2.40			3.87			8.89		
n_{MED} [μmol]	0.15			0.28			0.76		
$c_{Substrat}$ [mM]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
E_{KAT} [V]	0.98	1.00	1.06	0.82	0.85	0.98	0.82	0.85	0.92
I_{KAT} [mA]	3.67	4.84	7.23	12.43	18.97	31.11	17.76	26.61	43.51
CE [mM ⁻¹]	0.10	0.10	0.10	0.44	0.39	0.35	0.20	0.20	0.20

e) Piperonylalkohol, $E_{Ox} = +1.40$ V

Solvens	CH ₃ CN			H ₂ O, pH = 7			H ₂ O, pH = 9		
Polymerfilm	<u>41</u>			<u>39</u>			<u>39</u>		
I_{MED} [mA]	4.27			7.21			8.50		
n_{MED} [μmol]	0.27			0.59			0.68		
$c_{Substrat}$ [mM]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
E_{KAT} [V]	0.96	0.97	1.00	0.86	0.93	1.07	0.81	0.86	0.96
I_{KAT} [mA]	5.31	6.01	8.30	23.31	45.31	83.12	20.61	33.81	52.61
CE [mM ⁻¹]	0.05	0.04	0.05	0.45	0.53	0.53	0.29	0.30	0.26

f) 4-Methylbenzylalkohol, $E_{Ox} = +1.99V$

Solvens	CH ₃ CN			H ₂ O, pH = 7			H ₂ O, pH = 9		
Polymerfilm	41			43			43		
I_{MED} [mA]	2.64			5.53			6.83		
n_{MED} [μmol]	0.17			0.43			0.55		
$c_{Substrat}$ [mM]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
E_{KAT} [V]	0.78	0.79	0.80	0.78	0.82	0.90	0.81	0.85	0.94
I_{KAT} [mA]	3.14	3.36	3.89	14.27	23.31	45.31	21.11	32.01	55.31
CE [mM ⁻¹]	0.04	0.03	0.02	0.33	0.33	0.37	0.42	0.37	0.36

g) 1-Phenyl-1,2-ethandiol, $E_{Ox} = +2.18V$

Solvens	CH ₃ CN			H ₂ O, pH = 7			H ₂ O, pH = 9		
Polymerfilm	41			39			39		
I_{MED} [mA]	3.81			4.21			4.82		
n_{MED} [μmol]	0.25			0.32			0.34		
$c_{Substrat}$ [mM]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
E_{KAT} [V]	0.94	0.95	0.96	0.78	0.78	0.79	0.78	0.79	0.81
I_{KAT} [mA]	4.32	4.94	6.01	4.59	4.81	5.45	7.00	8.61	11.04
CE [mM ⁻¹]	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.09	0.08	0.06

h) 1,3-Benzoldimethanol, $E_{Ox} = +1.99V$ i) 4,4'-Dimethoxybenzhydrol, $E_{Ox} = +1.70V$

Solvens	CH ₃ CN			CH ₃ CN			H ₂ O / THF (2:1)		
Polymerfilm	41			41			40		
I_{MED} [mA]	2.45			4.35			3.30		
n_{MED} [μmol]	0.16			0.28			0.26		
$c_{Substrat}$ [mM]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
E_{KAT} [V]	0.79	0.79	0.80	0.93	0.94	0.96	0.91	0.98	1.08
I_{KAT} [mA]	2.99	3.22	3.93	4.79	5.18	5.99	11.49	20.20	33.20
CE [mM ⁻¹]	0.05	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.50	0.51	0.50

Als Lösungsmittel dienen CH₃CN (0.1 M NaClO₄ / 0.05 M 2,6-Lutidin), H₂O (0.1 M NaClO₄ und 0.1 M Phosphatpuffer pH = 7 bzw. 0.1 M Carbonatpuffer pH = 9) und eine 2:1 H₂O / THF Mischung (0.1 M NaClO₄ / 0.1 M Phosphatpuffer pH = 7).

Abb. 50 zeigt zum Vergleich die berechneten CE -Werte der Elektrodenfilme **39**, **41** und **43** mit den sechs Benzylalkoholen a) bis f) aus Tab. 26 für $c_{Substrat} = 10$ mM in den drei untersuchten Elektrolytsystemen angeordnet nach den ermittelten Oxidationspotentialen E_{Ox} . Schon früher konnte gezeigt werden, dass die Katalyse der Alkoholorxidation in wässrigem Elektrolyten durch PROXYL-modifizierte Elektroden wesentlich effizienter

verläuft als in Acetonitril⁵⁰. Auch bei den hier untersuchten Elektroden und Benzylalkoholen bestätigt sich diese Beobachtung.

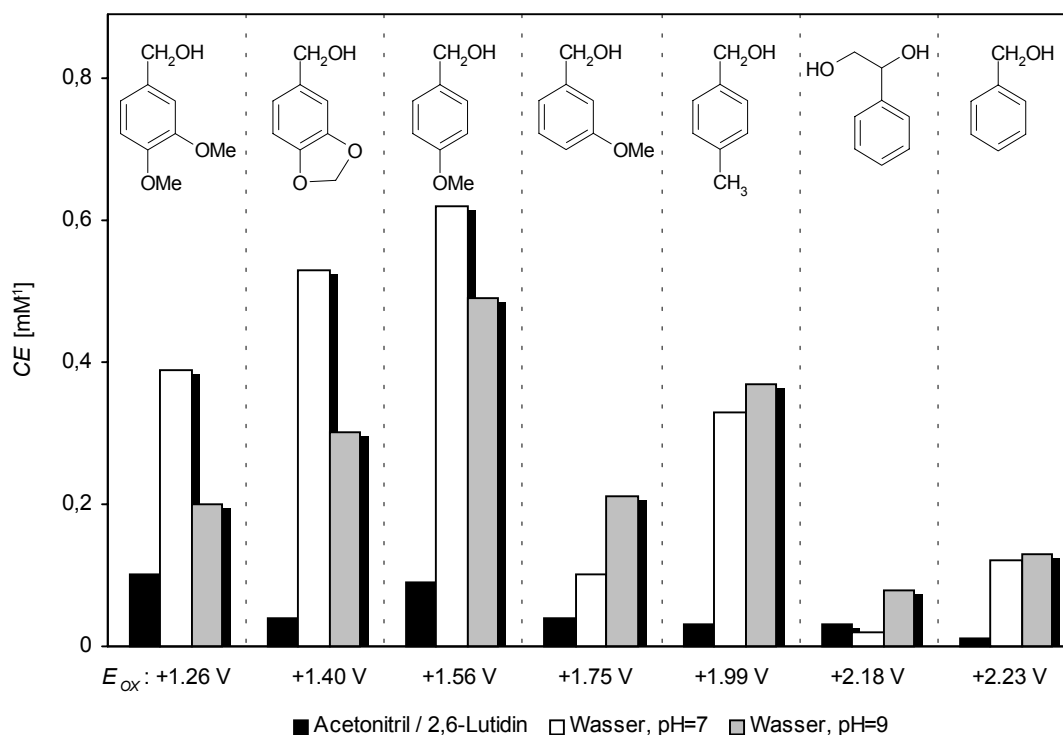


Abb. 50: Katalytische Effizienz CE der Elektrodenfilme **39**, **41** und **43** mit den Benzylalkoholen a) bis g) aus Tab. 26 in den jeweiligen Elektrolytsystemen geordnet nach den ermittelten Oxidationspotentialen E_{Ox}

Die höchste katalytische Effizienz in CH_3CN erreicht der Elektrodenfilm **41** mit 3,4-Dimethoxybenzylalkohol (0.10 mM^{-1}) gefolgt von 4-Methoxybenzylalkohol (0.09 mM^{-1}). Die restlichen CE -Werte liegen relativ nahe zusammen und sinken mit zunehmendem Oxidationspotential E_{Ox} der Substrate. Dies steht im Einklang mit der Marcus Theorie¹³⁸: Je größer die Potentialdifferenz zwischen Mediator und Substrat, desto größer wird die freie Energie der Aktivierung.

Im wässrigen Elektrolyten bei neutralem pH ergibt sich jedoch ein völlig anderes Bild. Die beste Effizienz zeigt der für dieses Medium optimierte Elektrodenfilm **39** bei 4-Methoxybenzylalkohol (0.62 mM^{-1}) gefolgt von Piperonylalkohol (0.53 mM^{-1}). Erstaunlich ist vor allem der Wert des 4-Methylbenzylalkohols (0.33 mM^{-1}) der fast den des 3,4-Dimethoxybenzylalkohols (0.39 mM^{-1}) erreicht, obwohl sein Oxidationspotential mit 1.99 V um 0.73 V höher liegt. Der niedrigste Wert schließlich wird für 3-Methoxybenzylalkohol (0.10 mM^{-1}) gemessen. Er liegt sogar noch unterhalb von unsubstituiertem Benzylalkohol (0.12 mM^{-1}). Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass nicht alleine das Oxidationspotential E_{Ox} als Kriterium zur Abschätzung der zu

erwartenden katalytischen Effizienz herangezogen werden kann. Vielmehr muss bei aromatischen Alkoholen auch die Konjugation mit aktivierenden Substituenten berücksichtigt werden. Ähnlich wie bei der elektrophilen aromatischen Substitution ist die Wirkung der para- günstiger als die der meta-Position.

Noch unterschiedlicher sind die Ergebnisse in Wasser bei $\text{pH} = 9$. Die katalytische Effizienz bei 3,4-Dimethoxybenzyl-, Piperonyl- und 4-Methoxybenzylalkohol liegt unterhalb der Werte von $\text{pH} = 7$. Die Werte der anderen Alkohole nehmen dagegen zu. Es muss jedoch erwähnt werden, dass 3-Methoxybenzyl- und 4-Methylbenzylalkohol am Elektrodenfilm **43** gemessen wurden. Vergleichsexperimente haben gezeigt, dass die Zunahme der Effizienz aber tatsächlich auf den höheren pH-Wert und nicht auf die Vernetzung des Polymers zurückzuführen ist. Dies ist auch plausibel, da bekannt ist, dass der erste, baseninduzierte Schritt der Katalyse geschwindigkeitsbestimmend ist. Am besten wird die Oxidation von 4-Methoxybenzyl- (0.49 mM^{-1}) und 4-Methylbenzylalkohol (0.37 mM^{-1}) katalysiert.

Darüber hinaus enthält die Tabelle als weiteres Beispiel 4,4'-Dimethoxybenzhydrol mit sekundärer Hydroxyfunktion. Die katalytische Effizienz beträgt am Elektrodenfilm **41** in Acetonitril nur 0.02 mM^{-1} . Zur Steigerung wurde hier wegen der Unlöslichkeit des Substrats in H_2O auf die 2:1 Mischung Wasser / THF zurückgegriffen. Die enormen Katalyseströme sind in Abb. 51 zu erkennen. CE beträgt 0.50 mM^{-1} .

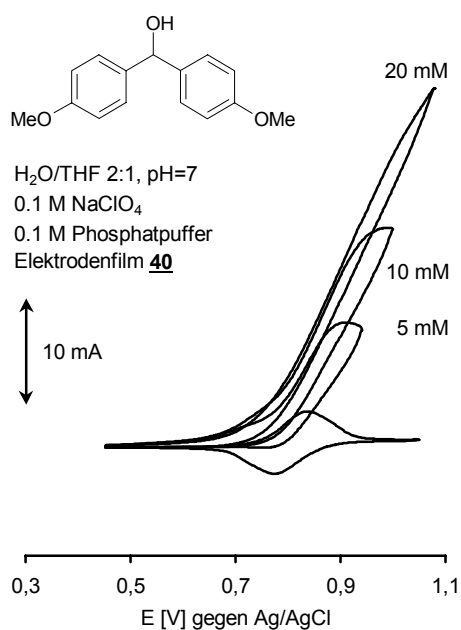


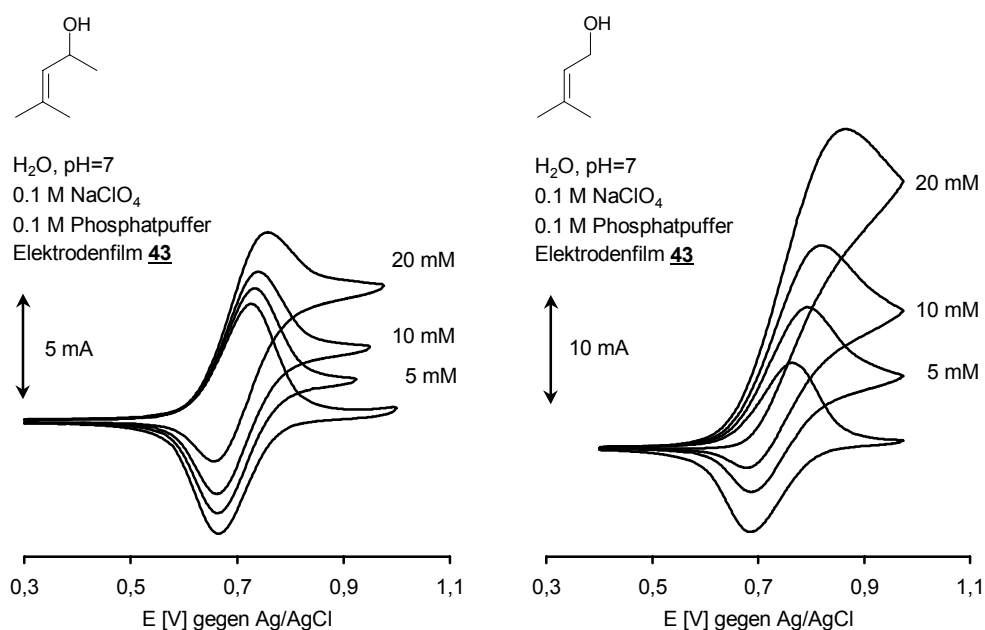
Abb. 51: Katalysekurve von 4,4'-Dimethoxybenzhydrol in H_2O / THF

Allerdings ist ab einer Konzentration von 20 mM die Löslichkeitsgrenze ebenfalls erreicht. 1,3-Benzoldimethanol und 1-Phenyl-1,2-ethandiol sind Alkohole mit jeweils

zwei Hydroxyfunktionen, mit beiden Substraten ist nur schwache Katalyse zu beobachten. Ob und mit welcher Ausbeute durch PROXYL Katalyse die selektive Oxidation nur einer Hydroxyfunktion erreichbar ist wird im Abschnitt 7.2.1 durch Elektrolysen ermittelt.

6.3 Katalytische Effizienz der Elektroden mit Allylkoholen

Weitere elektronenreiche Substrate, die sich gut zur katalytischen Oxidation mit den hier untersuchten Elektroden eignen, sind α,β -ungesättigte Alkohole. Sie besitzen ähnliche Oxidationspotentiale E_{Ox} wie die zuvor untersuchten Benzylalkohole. In Vorversuchen wurde das Oxidationspotential E_{Ox} von unterschiedlich substituierten Allylkoholen in Acetonitril an Pt durch Cyclovoltammetrie gemessen. Die Substratkonzentration betrug 10 mmol/l, die Vorschubgeschwindigkeit 20 mV/s. Die gefundenen Potentiale reichen von +1.44 V bis +2.54 V und sind in Tab. 27 enthalten. Nur bei 3-Methyl-2-cyclopenten-1-ol, 3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol, und 1-Phenyl-3-methyl-2-buten-1-ol liegen die Oxidationspotentiale unterhalb von +1.90 V und dürften deshalb am interessantesten sein. Zur Bestimmung der katalytischen Effizienz wurden von allen Substraten cyclovoltammetrische Katalysekurven in Acetonitril und wenn möglich in wässrigem Elektrolyten gemessen.



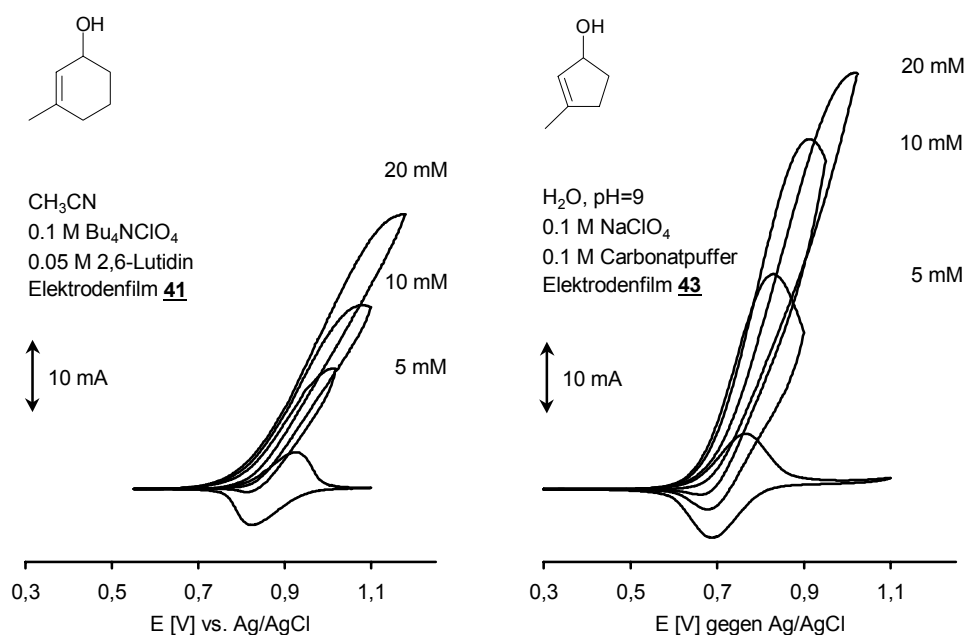


Abb. 52: Cyclovoltammetrische Katalysekurven von 4-Methyl-3-penten-2-ol, 3-Methyl-2-buten-1-ol, 3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol und 3-Methyl-2-cyclopenten-1-ol in unterschiedlichen Elektrolyten, Polymer-Filzelektroden 1x1x0.2 cm³

Abb. 52 zeigt als Beispiele die Katalysekurven von 4-Methyl-3-penten-2-ol, 3-Methyl-2-buten-1-ol, 3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol und 3-Methyl-2-cyclopenten-1-ol. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug bei allen Messungen 20 mV/s. Die Potentialangaben beziehen sich auf die verwendete Ag/AgCl Referenzelektrode. Obwohl alle abgebildeten Substrate das gleiche Strukturelement enthalten, werden ganz unterschiedliche Katalyseströme gemessen. Ausschlaggebend hierfür ist nicht nur die Oxidationspotentialdifferenz zwischen Mediator und Substrat, sondern auch sterische Effekte. Die offenkettigen Alkohole sind frei drehbar, die cyclischen dagegen nicht. Somit ist eine wesentlich stärkere Konjugation zwischen dem π -System und dem Alkoholkohlenstoffatom möglich. Tab. 27 umfasst alle erhaltenen experimentellen Cyclovoltammetriedaten der PROXYL-Elektrodenfilme **41** und **43** in Gegenwart der primären und sekundären α,β -ungesättigten Alkohole und die berechneten *CE*-Werte. Als Elektrolytsysteme wurde ebenfalls wie im Abschnitt 6.2 CH₃CN (0.1 M NaClO₄ / 0.05 M 2,6-Lutidin), H₂O (0.1 M NaClO₄ und 0.1 M Phosphatpuffer pH = 7 bzw. 0.1 M Carbonatpuffer pH = 9) und die 2:1 H₂O / THF Mischung (0.1 M NaClO₄ / 0.1 M Phosphatpuffer pH = 7) verwendet.

Tab. 27: Katalytische Effizienz der Elektrodenfilme **41** und **43** auf Filz, Abmessung 1x1x0.2 cm³ in verschiedenen Elektrolytsystemen, α,β -ungesättigte Substratalkohole.

a) 3-Methyl-2-buten-1-ol, $E_{Ox} = +1.96V$

Solvens	CH ₃ CN			H ₂ O, pH = 7			H ₂ O, pH = 9		
Polymerfilm	41			43			43		
I_{MED} [mA]	3.15			7.84			7.48		
n_{MED} [μmol]	0.21			0.61			0.67		
$c_{Substrat}$ [mM]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
E_{KAT} [V]	0.96	1.00	1.08	0.79	0.82	0.86	0.84	0.88	0.93
I_{KAT} [mA]	5.25	7.10	10.40	12.87	18.54	29.21	13.46	20.51	29.01
CE [mM ⁻¹]	0.13	0.13	0.12	0.13	0.14	0.14	0.16	0.17	0.14

b) 2-Methyl-2-propen-1-ol, $E_{Ox} = +2.49V$

Solvens	CH ₃ CN			H ₂ O, pH = 7			H ₂ O, pH = 9		
Polymerfilm	41			43			43		
I_{MED} [mA]	4.38			5.11			4.79		
n_{MED} [μmol]	0.31			0.40			0.41		
$c_{Substrat}$ [mM]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
E_{KAT} [V]	0.89	0.89	0.90	0.76	0.77	0.77	0.80	0.81	0.82
I_{KAT} [mA]	5.20	5.48	5.98	5.22	5.25	5.82	5.55	6.29	7.38
CE [mM ⁻¹]	0.04	0.03	0.02	0	0	0.01	0.03	0.02	0.02

c) 4-Methyl-3-penten-2-ol, $E_{Ox} = +2.09V$

Solvens	CH ₃ CN			H ₂ O, pH = 7			H ₂ O, pH = 9		
Polymerfilm	41			43			43		
I_{MED} [mA]	4.35			5.40			6.15		
n_{MED} [μmol]	0.29			0.44			0.52		
$c_{Substrat}$ [mM]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
E_{KAT} [V]	0.78	0.78	0.79	0.73	0.74	0.76	0.78	0.79	0.82
I_{KAT} [mA]	4.45	4.53	4.87	6.11	6.88	8.69	9.03	11.59	17.26
CE [mM ⁻¹]	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.09	0.09	0.09

d) 3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol, $E_{Ox} = +1.89V$

Solvens	CH ₃ CN			H ₂ O, pH = 7			H ₂ O, pH = 9		
Polymerfilm	41			43			43		
I_{MED} [mA]	5.03			9.88			7.81		
n_{MED} [μmol]	0.32			0.92			0.66		
$c_{Substrat}$ [mM]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
E_{KAT} [V]	1.01	1.08	1.17	0.82	0.86	0.92	0.80	0.84	0.91
I_{KAT} [mA]	16.48	25.21	37.61	26.11	39.81	63.71	22.11	35.21	56.71
CE [mM ⁻¹]	0.46	0.40	0.32	0.33	0.30	0.27	0.37	0.35	0.31

e) 3-Methyl-2-cyclopenten-1-ol, $E_{Ox} = +1.44V$

Solvens	CH ₃ CN			H ₂ O, pH = 7			H ₂ O, pH = 9		
Polymerfilm	41			43			43		
I_{MED} [mA]	5.19			6.41			7.62		
n_{MED} [μmol]	0.36			0.50			0.74		
$c_{Substrat}$ [mM]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
E_{KAT} [V]	0.80	0.83	0.81	0.85	0.98	- ²⁾	0.83	0.91	1.02
I_{KAT} [mA]	9.27	10.87	6.66	29.01	53.01	-	29.61	48.11	57.31
CE [mM ⁻¹]	0.16	- ¹⁾	- ¹⁾	0.71	0.72	-	0.58	0.53	- ²⁾

f) 1-Phenyl-3-methyl-2-buten-1-ol, $E_{Ox} = +1.57V$

Solvens	CH ₃ CN			H ₂ O, pH = 7			H ₂ O, pH = 9		
Polymerfilm	41			43			43		
I_{MED} [mA]	3.64			5.00			5.37		
n_{MED} [μmol]	0.23			0.41			0.43		
$c_{Substrat}$ [mM]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
E_{KAT} [V]	0.77	0.78	0.79	0.91	1.04	1.08	0.88	0.98	1.10
I_{KAT} [mA]	4.16	4.73	6.13	27.31	32.10	14.80	27.50	37.31	4.66
CE [mM ⁻¹]	0.03	0.03	0.03	0.89	- ¹⁾	- ¹⁾	0.82	- ¹⁾	- ¹⁾

g) Geraniol, $E_{Ox} = +1.91V$ h) Nerol, $E_{Ox} = +1.93V$

Solvens	CH ₃ CN			H ₂ O / THF			CH ₃ CN		
Polymerfilm	41			41			41		
I_{MED} [mA]	6.47			7.64			6.17		
n_{MED} [μmol]	0.44			0.67			0.42		
$c_{Substrat}$ [mM]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
E_{KAT} [V]	0.97	1.01	1.07	0.98	1.04	- ²⁾	0.89	0.93	0.99
I_{KAT} [mA]	10.85	14.48	21.41	20.71	27.91	-	9.29	12.37	17.45
CE [mM ⁻¹]	0.13	0.13	0.12	0.34	0.27	-	0.10	0.10	0.10

¹⁾ Die Elektrode verliert während der Messung irreversibel ihre Redoxaktivität²⁾ In dieser Konzentration nicht mehr löslich

Abb. 53 zeigt zum Vergleich die berechneten CE -Werte der Elektrodenfilme **41** und **43** mit den Allylalkoholen a) bis g) aus Tab. 27 für $c_{Substrat} = 10$ mM in den vier Elektrolytsystemen, geordnet nach den ermittelten Oxidationspotentialen E_{Ox} .

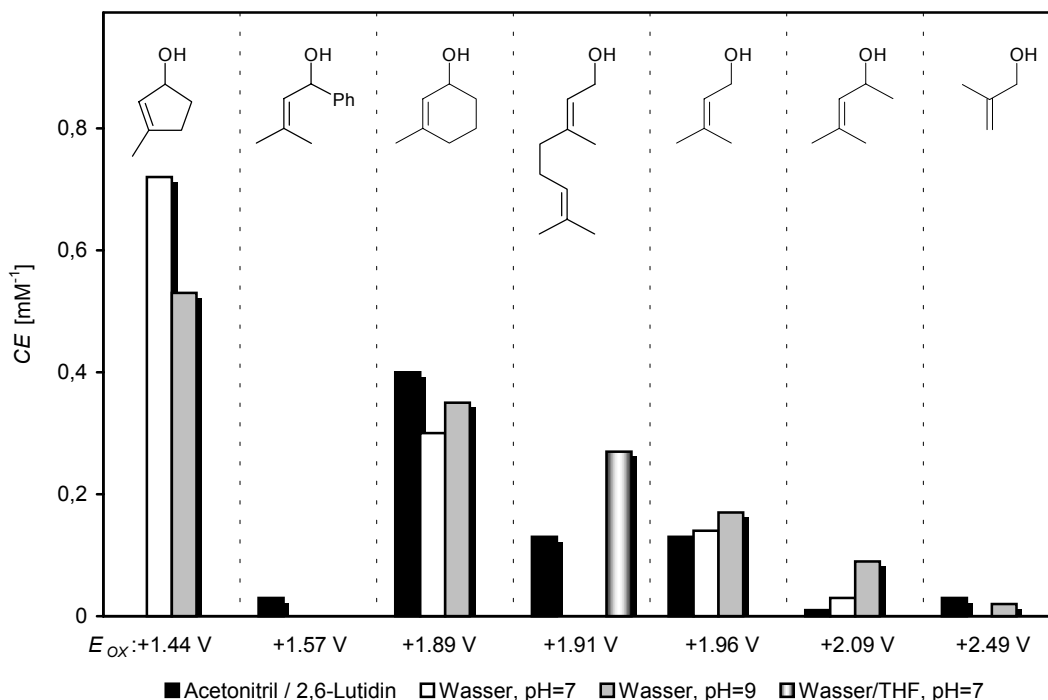


Abb. 53: Katalytische Effizienz CE der Elektrodenfilme **41** und **43** mit den Allylalkoholen a) bis g) aus Tab. 27 in den jeweiligen Elektrolytsystemen

Durch 3-Methyl-2-cyclopenten-1-ol in Acetonitril und 1-Phenyl-3-methyl-2-buten-1-ol in Wasser werden die PROXYL-Elektroden nach einigen Scans deaktiviert. Denkbar ist eine Polymerfilmbildung durch die Substrate, die zum Verlust der Redoxaktivität führt. Bei Oxidation an blanken Pt-Elektroden ist bei Potentialen über +1.5 V ebenfalls Filmbildung zu beobachten. Die PROXYL-Mediatoren des Siloxans sind scheinbar in der Lage die Polymerisierung ebenfalls zu katalysieren. Das Auftreten der Nebenreaktion ist außerdem abhängig vom verwendeten Elektrolyt, d.h. es müssen Lösungsmittelmoleküle daran beteiligt sein.

Im Diagramm ist eine stetige Abnahme der CE -Werte mit steigendem Oxidationspotential der Verbindungen zu erkennen. Die gefundenen Daten stehen auch hier gut im Einklang mit der Marcus Theorie. Je größer die Potentialdifferenz zwischen Mediator und Substrat, desto größer wird die freie Energie der Aktivierung und desto geringer die Reaktionsgeschwindigkeit.

Beim Vergleich der Lösungsmittel zeigt sich in Wasser, mit Ausnahme von 3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol und 2-Methyl-2-propen-1-ol, eine höhere katalytische Effizienz, die mit dem pH-Wert zunimmt. Auch die katalytische Oxidation von Geraniol wird durch Anwesenheit von Wasser begünstigt. Im Mischelektrolyten H_2O/THF wird ein doppelt so großer CE -Wert gemessen wie in Acetonitril.

7 Präparative Elektrolysen

Die Ergebnisse der Katalysekurven aus Kapitel 5 haben gezeigt, dass die PROXYL-Siloxan Elektroden mit einigen der untersuchten Substratalkoholen sehr hohe katalytische Effizienz zeigen. Präparative Elektrolysen sollen Aufschluss über die Ausbeute und Art der gebildeten Produkte, die Stromausbeute und die erreichbaren Turnoverzahlen der Mediatoren geben. Durch Variation der Elektrolyseparameter wie z.B. Stromdichte, Potential oder Elektrolytzusammensetzung werden die Ergebnisse optimiert.

7.1 Aufbau der Elektrolysezellen

Zellen für präparative Elektrolysen müssen allgemein eine möglichst homogene Stromdichteverteilung besitzen um einen kleinen Potentialgradienten über die gesamte Fläche der Arbeitselektrode zu gewährleisten. Sonst ist aufgrund lokaler Überspannungen, so genannte „hot spots“ mit unerwünschten Nebenreaktionen zu rechnen. Die einfachste Zellgeometrie ist mit planaren, parallel angeordneten Elektroden zu verwirklichen. Auch konzentrisch befestigte, zylindrische Elektroden sind gebräuchlich.¹³⁹ Beim Einsatz einer redoxmodifizierten Arbeitselektrode ist außerdem eine gleichmäßige Verteilung der Mediatorzentren auf der Oberfläche zu gewährleisten. Für eine möglichst schnelle Umsetzung des Substrats ist eine große Elektrodenfläche hilfreich. Der verwendete Kohlefilz GFD-2 besitzt zwar eine große innere Oberfläche, stellt jedoch eine dreidimensionale Elektrode dar. Deshalb sind wesentlich komplexere Diffusionsverhältnisse von Substrat und Leitsalz zu erwarten als bei einer planaren Elektrode. Eine ungleichmäßige Stromlinienverteilung^{139,140} ist somit nicht zu vermeiden. Der damit verbundene Potentialgradient hat beim hier untersuchten System aber keinen Einfluss auf die Produktbildung, da die Potentialdifferenz zwischen direkter und katalytischer Oxidation so groß ist, dass die Substrate allein durch den PROXYL-Mediator umgesetzt werden. Das Potential muss hinreichend hoch gewählt werden um die Katalyse zu ermöglichen und darf nicht das Zersetzungspotential des Lösungsmittels erreichen. Abb. 54 zeigt die verwendeten ungeteilten Becherzellen **Z1** und **Z2** mit einem Fassungsvermögen von 40 ml bzw. 175 ml. Die Arbeitselektrode ist ein quadratischer GFD-2 Filz mit $1.58 \times 1.58 \times 0.2 \text{ cm}^3$ oder $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$ der zur

Kontaktierung auf eine Pt-Stiftelektrode gesteckt wird. Die Gegenelektrode bildet ein um den Filz parallel mit möglichst gleichem Abstand gebogenes Pt-Blech. Die Referenzelektrode ist direkt an der Arbeitselektrode platziert und verhindert zugleich eine mögliche Rotation.

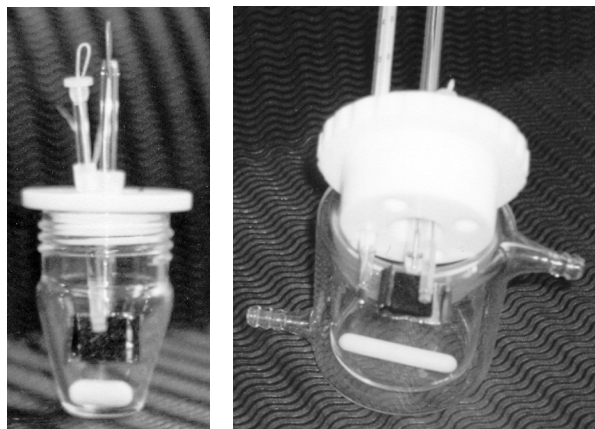
**Z1**, 40 ml**Z2**, 175 ml

Abb. 54: Ungeteilte Becherzellen mit GFD-2 Filz-Arbeits Elektroden, Pt-Bleichen als Gegenelektroden und Ag/AgCl Referenzelektroden

Der Substrat- und Produkttransport im Elektrodenfilm wird während der Elektrolyse durch Konvektion (Rühren des Elektrolyten) erleichtert. Auf eine Abtrennung des Kathoden- und Anodenraums der Zellen durch eine Fritte oder permeable Membran kann bei den Benzylalkoholen verzichtet werden, da keine Rückreduktion der gebildeten Aldehyde an der Gegenelektrode zu beobachten ist⁵⁰. Ob eine ungeteilte Zelle auch für die Oxidation der Allylalkohole geeignet ist muss noch geklärt werden.

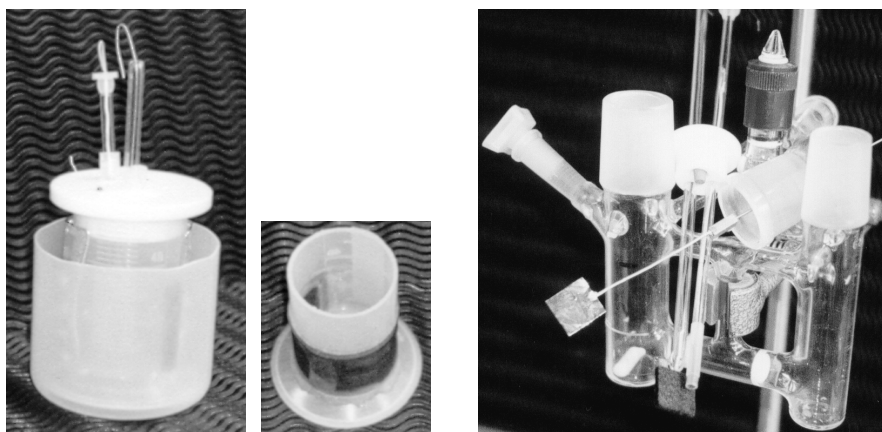
**Z3**, 25 ml**Z4**, 25 ml

Abb. 55: Geteilte Elektrolysezellen. **Z3** mit Nafion Membran 417, **Z4** geteilte H-Zelle mit zwei Glasfritten (Porengröße G4) als Separatoren

Dazu dienen die geteilten Becherzellen **Z3** mit Epoxydharzkleber befestigter Membran (Nafion 417) und die H-Typ Zelle **Z4** (Abb. 55). Nafion (DuPont / Aldrich) ist ein auf Polyperfluoralkylensulfonsäure basierender Ionentauscher, der großtechnisch als Separator bei der Chloralkalielektrolyse eingesetzt wird. Bei den hier durchgeführten Ansätzen kann wegen nur geringer Wärmeentwicklung auf eine Thermostatisierung der Zellen verzichtet werden.

7.2 Bedingungen und Ergebnisse der Elektrolyseversuche

Elektrolysen können allgemein potentiostatisch oder galvanostatisch kontrolliert werden. Bei potentialkontrollierten Redoxkatalysen an den hier verwendeten Elektroden muss zum Ausgleich der Stromdichteabnahme bei fortschreitender Elektrolysedauer das angelegte Potential manuell stufenweise erhöht werden. Nur so ist eine zeitlich angemessene möglichst vollständige Umsetzung der Substrate gewährleistet. Der Strom ist in diesem Fall als Mittelwert über die Zeit angegeben.

Da Vorversuche keine Nachteile bei galvanostatischer Kontrolle erkennen ließen, wurden fast alle folgenden Beispiele mit konstantem Strom durchgeführt. Die dabei angegebenen Potentiale (E_{Start} und E_{Stop}) wurden an der Ag/AgCl Referenzelektrode während der Elektrolyse gemessen. Bei Erreichen von +1.2 V werden die Elektrolysen beendet um direkte Oxidation der Substrate und Zersetzung des Elektrolyten zu verhindern.

Zur Ermittlung von n_{PROXYL}^{vor} und n_{PROXYL}^{nach} wird die Arbeitselektrode vor und nach der Elektrolyse in reinem Leitsalz-Elektrolyten cyclovoltammetrisch untersucht. Mit den neuen Elektroden werden so viele Scans durchgeführt bis die anodische und kathodische Peakhöhe identisch ist, wobei etwa 10 Zyklen notwendig sind. Zur Entfernung von Substratresten nach der Elektrolyse werden die verwendeten Elektroden dreimal in frischem, kräftig gerührtem Leitsalz-Elektrolyt ausgewaschen. Die Integration der anodischen Halbwelle im Cyclovoltammogramm mit Hilfe der Software liefert die Ladungsmengen Q_{PROXYL} und damit die Mediatormolzahlen n_{PROXYL}^{vor} und n_{PROXYL}^{nach} nach Gleichung (11).

Die Turnoverzahl τ gibt an wie oft jeder Mediator durchschnittlich am elektrochemischen Katalysezyklus beteiligt ist:

$$\tau = \frac{Q_{\text{Elektrolyse}}}{F \cdot n_{\text{PROXYL}}^{\text{vor}}} \quad (21)$$

Die Ladungsmenge $Q_{\text{Elektrolyse}}$ ermittelt die *E-KAT* Software durch Integration der Strom-Zeit Funktion $I(t)$ während der Elektrolyse. Die Produktmasse m_{Produkt} wird aus der isolierten Gesamtmasse m_{isoliert} mit dem durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestimmten Verhältnis $\frac{N_{\text{Edukt}}}{N_{\text{Produkt}}}$ nach (22) berechnet.

$$m_{\text{Produkt}} = \frac{m_{\text{isoliert}}}{\frac{N_{\text{Edukt}}}{N_{\text{Produkt}}} \cdot \frac{M_{\text{Produkt}}}{M_{\text{Edukt}}} + 1} \quad (22)$$

Die gefundenen, absoluten Integralwerte sind im Abschnitt 9.4.6 vollständig angegeben. Aus der Produktmasse m_{Produkt} ergibt sich schließlich die erzielte Stromausbeute (23) und die Produktausbeute (24) der Elektrolyse:

$$\frac{2 \cdot F \cdot m_{\text{Produkt}}}{Q_{\text{Elektrolyse}} \cdot M_{\text{Produkt}}} \cdot 100\% \quad (23)$$

$$\frac{m_{\text{Produkt}}}{M_{\text{Produkt}} \cdot n_{\text{Substrat}}} \cdot 100\% \quad (24)$$

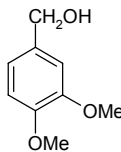
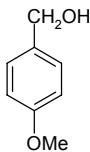
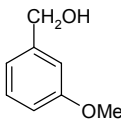
Die Strom- und Produktausbeute einer Elektrolyse sind identisch, wenn die für vollständigen Umsatz nötige Ladungsmenge fließt.

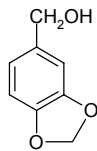
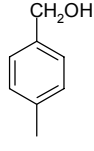
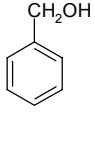
7.2.1 Benzylalkohole

Tab. 28 enthält die Daten und Ergebnisse ausgewählter Redoxkatalysen mit substituierten Benzylalkoholen als Substrate. Mit Ausnahme der Elektrolyse **E2** wird die ungeteilte Becherzelle **Z1** verwendet. Als Elektroden dienen 1.58x1.58x0.2 cm³ große GFD-2 Filze, beschichtet mit den Polymeren **39** oder **43**. Obwohl die vernetzte Beschichtung **43** beim Zyklisieren eine größere Stabilität erkennen lässt (Abschnitt 4.4.1) sind bei den präparativen Elektrolysen keine signifikanten Unterschiede in Bezug auf Strom- und Produktausbeute festzustellen. Zur Abschätzung des maximal möglichen Substratumsatzes (Elektrodenkapazität) wird für **E5** eine kleinere Elektrode eingesetzt.

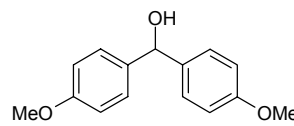
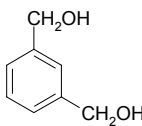
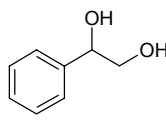
Als Elektrolyt dient wässriger 0.1 M Phosphatpuffer (pH = 7) oder 0.1 M Carbonatpuffer (pH = 9). Bei Substraten mit kleinen *CE*-Werten, insbesondere bei Benzylalkohol und 3-Methoxybenzylalkohol, lässt sich die Produktausbeute der Elektrolyse im basischen Solvens um 10-30 % steigern. Die Ursache ist die Zunahme der katalytischen Effizienz bei Erhöhung des pH-Werts (Abschnitt 6.2). Ein Aktivitätsverlust der Elektrodenbeschichtung aufgrund der Basizität des Elektrolyten, der beim wiederholten Zyklisieren beobachtet wird (Abschnitt 4.4.2), kann nicht nachgewiesen werden.

Tab. 28: Elektrolysen mit substituierten Benzylalkoholen

Substrat M_{Substrat}	 168.19	 138.17	 138.17	
Elektrolyse	<u>E1</u>	<u>E2</u>	<u>E3</u>	<u>E4</u>
Zelltyp	<u>Z1</u>	<u>Z2</u>	<u>Z1</u>	<u>Z1</u>
Elektrolyt	25 ml H ₂ O, pH = 9	120 ml H ₂ O, pH = 7	25 ml H ₂ O, pH = 9	25 ml H ₂ O, pH = 9
n_{Substrat} [mmol]	0.5	4.8	0.5	0.5
$V_{\text{Elektrode}}$ [cm ³]	0.5	0.5	0.5	0.5
Beschichtung	<u>39</u>	<u>39</u>	<u>39</u>	<u>43</u>
$n_{\text{PROXYL}}^{\text{vor} / \text{nach}}$ [μmol]	1.69 / 0.19	1.48 / 0.08	1.61 / 0.51	1.48 / 0.15
Kontrolle	galvanostat.	potentiostat.	galvanostat.	galvanostat.
$E_{\text{Start}} / E_{\text{Stop}}$ [V]	+0.56 / +0.75	+0.60 / +1.10	+0.58 / +0.73	+0.59 / +1.21
I [mA]	2.50	~25	2.50	2.00
$Q_{\text{Elektrolyse}}$ [C]	96.484	926.246	96.484	90.710
t [min]	644	620	645	754
Turnoverzahl τ	590	6400	620	680
$m_{\text{isoliert}} / m_{\text{Produkt}}$ [mg]	83 / 67	634 / 551	63 / 59	60 / 51
$N_{\text{Produkt}} / N_{\text{Edukt}}$	81 / 19	87 / 13	93 / 7	85 / 15
Stromausb. [%]	81	84	87	80

Substrat			
$M_{Substrat}$	152.15	122.16	108.14

Elektrolyse	<u>E5</u>	<u>E6</u>	<u>E7</u>	<u>E8</u>
Zelltyp	<u>Z1</u>	<u>Z1</u>	<u>Z1</u>	<u>Z1</u>
Elektrolyt	25 ml H ₂ O, pH = 7	25 ml H ₂ O, pH = 9	25 ml H ₂ O, pH = 9	25 ml H ₂ O, pH = 9
$n_{Substrat}$ [mmol]	0.5	0.5	0.5	0.5
$V_{Elektrode}$ [cm ³]	0.2	0.5	0.5	0.5
Beschichtung	<u>39</u>	<u>39</u>	<u>39</u>	<u>39</u>
$n_{PROXYL}^{vor / nach}$ [μmol]	0.59 / 0.03	1.90 / 0.03	1.79 / 0.15	1.50 / 0.01
Kontrolle	galvanostat.	galvanostat.	galvanostat.	galvanostat.
E_{Start} / E_{Stop} [V]	+0.66 / +1.03	+0.57 / +1.04	+0.55 / +0.69	+0.55 / +0.91
I [mA]	4.00	2.50	2.00	1.25
$Q_{Elektrolyse}$ [C]	96.484	96.484	96.484	96.484
t [min]	402	641	802	1292
Turnoverzahl τ	1700	530	560	670
$m_{isoliert} / m_{Produkt}$ [mg]	76 / 48	76 / 74	59 / 48	53 / 22
$N_{Produkt} / N_{Edukt}$	64 / 36	98 / 2	81 / 19	43 / 57
Stromausb. [%]	64	99	80	42

Substrat			
$M_{Substrat}$	244.29	138.17	138.17

Elektrolyse	<u>E9</u>	<u>E10</u>	<u>E11</u>	<u>E12</u>
Zelltyp	<u>Z1</u>	<u>Z1</u>	<u>Z1</u>	<u>Z1</u>
Elektrolyt	25 ml H ₂ O, pH = 9, 2 ml Et ₂ O	25 ml H ₂ O, pH = 9, 1 ml t-BuOMe	25 ml H ₂ O, pH = 9	25 ml H ₂ O, pH = 9
$n_{Substrat}$ [mmol]	0.5	0.5	0.5	0.5
$V_{Elektrode}$ [cm ³]	0.5	0.5	0.5	0.5
Beschichtung	<u>43</u>	<u>39</u>	<u>39</u>	<u>39</u>
$n_{PROXYL}^{vor / nach}$ [μmol]	2.03 / 0.08	1.65 / 0.05	1.55 / 0.01	2.02 / 0.01
Kontrolle	galvanostat.	galvanostat.	galvanostat.	galvanostat.
E_{Start} / E_{Stop} [V]	+0.55 / +1.20	+0.58 / +1.18	+0.58 / +0.89	+0.54 / +0.79
I [mA]	1.25	1.25	1.00	1.25
$Q_{Elektrolyse}$ [C]	68.122	96.484	96.484	96.484

t [min]	912	1291	1623	1292
Turnoverzahl τ	490	610	650	500
$m_{\text{isoliert}} / m_{\text{Produkt}}$ [mg]	97 / 45	105 / 71	63 / 43 / 9	35 / -
$N_{\text{Produkt}} / N_{\text{Edukt}}$	46 / 54	68 / 32	83 / 17	0 / 100
Stromausb. [%]	53	59	90	-

Die Ansatzgröße wird auf 0.5 mmol festgesetzt, da alle Substratalkohole im wässrigen Elektrolyten 20 mM löslich sind. Nur der untersuchte 4,4'-Dimethoxybenzhydrol ist in Wasser vollkommen unlöslich. Versuche mit dem H₂O / THF Mischelektrolyt waren trotz großer CE -Werte in diesem Medium erfolglos (Abschnitt 6.2, Abb. 51). Das Produkt, 4,4'-Dimethoxybenzophenon scheidet sich aufgrund zu geringer Löslichkeit als farbloser, flockiger Belag auf der Elektrode ab. Ein rapides Ansteigen des Potentials innerhalb von 15 Minuten auf über +1.2 V ist die Folge. Abhilfe schafft ein Zweiphasenelektrolytsystem mit Ether (**E9**) bzw. t-Butylmethylether (**E10**) als organische Komponente. Kritisch ist das Verhältnis der Lösungsmittelvolumina. 1-2 ml Ether sind für die hier verwendete Ansatzgröße geeignet. Eine Erhöhung oder Verringerung der organischen Solvensmenge führt zum schnellen Potentialanstieg. Der weniger flüchtige t-Butylmethylether ist dem Diethylether vorzuziehen, da die Zelle **Z1** nicht vollkommen gasdicht ist.

Die Elektrolyse **E2** wurde potentiostatisch durchgeführt, da keine Erfahrungswerte in Bezug auf die mögliche Stromdichte in dieser Ansatzgröße vorhanden waren. 4-Methoxybenzylalkohol ist ein Modellsystem für katalytische Oxidationen mit dem PROXYL Mediator. Die Redoxpotentialdifferenz liegt so günstig, dass 4 mmol Substrat zum Aldehyd umgesetzt werden können. Dies ist der größte Wert der bis heute an einer mit Nitroxylradikalen modifizierten Elektrode erzielt werden konnte. Die Turnoverzahl der Mediatoren beträgt 6400, die Substratkonzentration 40 mmol/l, die mittlere Stromdichte 50 mA/cm³ und die Stromausbeute 84 %. Eine galvanostatische Elektrolyse mit 0.5 mmol Alkohol bei pH = 9 (**E3**) mit einer Stromdichte von 5 mA/cm³ erzielt eine nur leicht höhere Stromausbeute von 87 %.

Die Stromdichte beeinflusst bei Substraten mit kleinen CE -Werten den maximal möglichen Substratumsatz der Elektrolyse. Deshalb werden die Stromdichten bei **E4** und **E7** auf 4 mA/cm³, bei **E8** auf 2.5 mA/cm³ erniedrigt. Weitere Reduzierung führt bei **E8** und **E7** nicht zu höheren Strom- oder Produktausbeuten. Bei **E4** ist eine Steigerung denkbar, da die für 100 % Umsatz nötige Ladungsmenge bis zum maximalen Potential

von +1.2 V nicht geflossen ist. Eine experimentelle Überprüfung wurde nicht durchgeführt.

Bei der Elektrolyse von 3-(Hydroxymethyl)-benzylalkohol, **E11** beträgt die Stromausbeute 90 %. Es wird ein Gemisch von 3-(Hydroxymethyl)-benzaldehyd, 1,3-Benzoldimethanal und dem Edukt im Verhältnis von 69:14:17 isoliert. Die elektronenziehende Aldehydgruppe des 3-(Hydroxymethyl)-benzaldehyd kann die Oxidation des zweiten Substituenten am Ring nicht verhindern. Es ist keine selektive Reaktion nur einer Hydroxyfunktion möglich. Längere Elektrolysezeiten führen unter den angegebenen Bedingungen nicht zu höheren 1,3-Benzoldimethanal Ausbeuten. Die Kapazität der Elektrode ist nach 96.484 C bereits erschöpft, ersichtlich am n_{PROXYL} Wert nach der Elektrolyse.

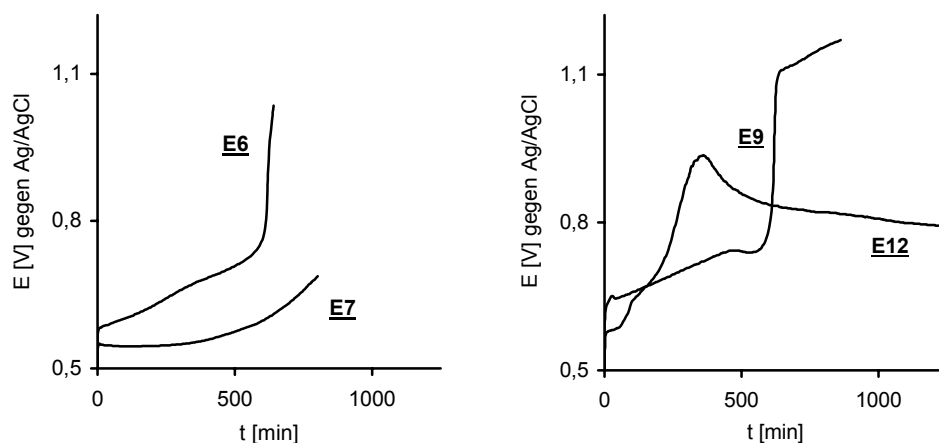


Abb. 56: Potentialverlauf der galvanostatischen Elektrolysen **E6**, **E7**, **E9** und **E12**

Bei **E12** mit 1-Phenyl-1,2-ethandiol als Substrat fließt zwar die für vollständigen Umsatz erforderliche Ladungsmenge, es kann jedoch kein Produkt isoliert werden. 50 % des Edukts werden bei der Aufarbeitung zurückgewonnen, der Verbleib des Restes ist unklar. Aufgrund der Braunfärbung des Elektrolyten sind Zersetzung oder Nebenreaktionen nicht auszuschließen. Abb. 56 zeigt den gemessenen Potentialverlauf der Elektrolyse. Der steile Anstieg im ersten Drittel ist typisch für Substrate, die sich nicht an den Elektroden katalytisch oxidieren lassen. Verschiedene Ursachen sind denkbar: Filmbildung durch das Substrat, Deaktivierung der Mediatoren durch Nebenreaktionen, Ablösung der Beschichtung oder gehemmter Substrat- und Produkttransport im Polymer.

Den Idealfall zeigt die Kurve von **E7**. Ein nahezu konstantes Potential über einen langen Zeitraum und langsames Ansteigen durch die Konzentrationsabnahme des Substrats zum Ende der Elektrolyse. Bei **E6** und **E9** ist ein gleichmäßiger Anstieg zu

verzeichnen gefolgt von einem plötzlichen Sprung, der auf das Zusammenbrechen der Redoxaktivität zurückgeführt werden kann.

Abb. 57 zeigt graphisch die bei den Elektrolysen erzielten Ausbeuten und die Restaktivität der Elektroden. Die Mediatoranzahl beträgt am Ende der Elektrolysen je nach Substrat zwischen 32 % und 1 % des ursprünglichen Wertes. Die Kapazität der Elektroden erreicht beim Benzylalkohol 0.4 mmol/cm^3 , beim 4-Methoxybenzylalkohol 8 mmol/cm^3 .

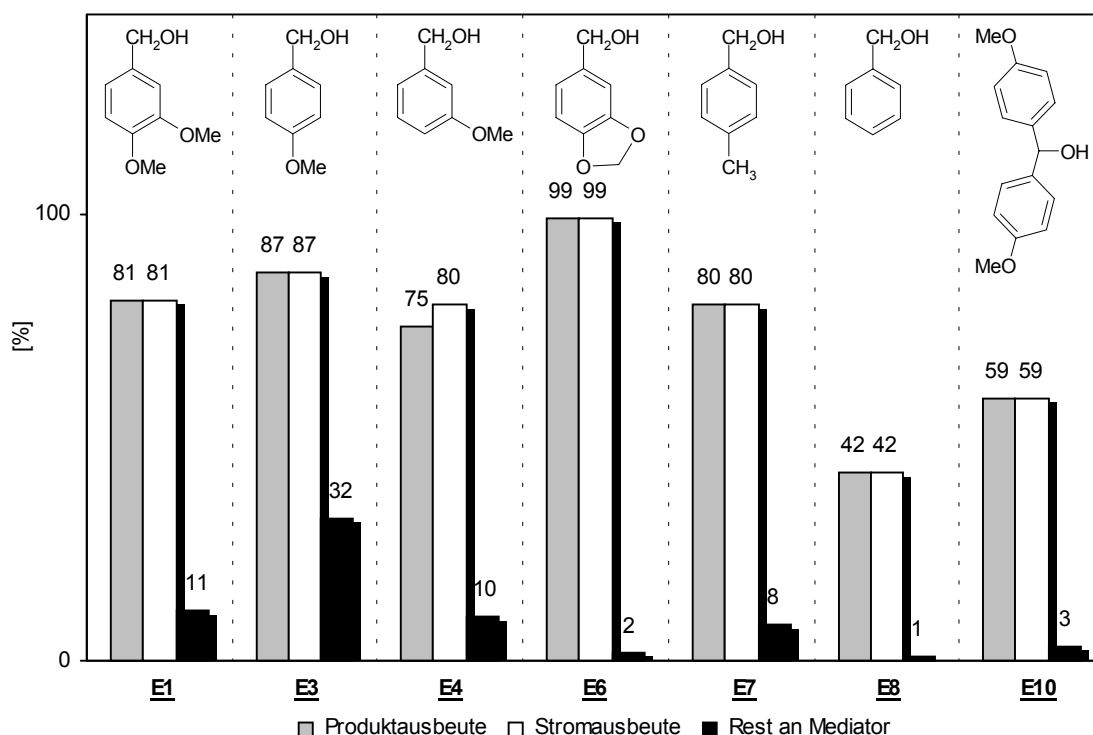


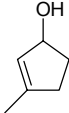
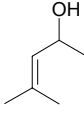
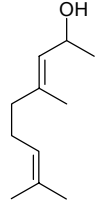
Abb. 57: Produkt-, Stromausbeuten und Restaktivität verschiedener Elektrolysen

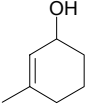
7.2.2 Allylalkohole

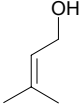
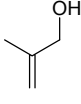
Die katalytische Oxidation von Allylalkoholen erweist sich als wesentlich schwieriger. Wegen der Unlöslichkeit einiger Substrate in Wasser, bzw. wenn die katalytische Effizienz *CE* der Elektroden es erlaubt, werden auch Elektrolysen in Acetonitril durchgeführt (**E15**, **E17**, **E18**). Geraniol kann allerdings in Acetonitril weder in der ungeteilten Zelle **Z1** noch in der geteilten **Z4** (**E15**) zum Geranial oxidiert werden. Typisch ist auch hier das sofortige Ansteigen des Potentials kurz nach Elektrolysebeginn. Erst die Verwendung des Zweiphasensystems mit t-Butylmethylether führte zum Erfolg (**E16**). Die Stromausbeute betrug 32 %, die Produktausbeute

22 % (0.11 mmol Geranial). Den Potentialverlauf der Elektrolyse zeigt Abb. 58. Ähnlich verliefen die Experimente mit 3-Methyl-2-cyclopenten-1-ol (**E13**). Obwohl in Wasser hohe *CE*-Werte gemessen werden, können bei der Elektrolyse nur sehr geringe Produktausbeuten erreicht werden. Die Verwendung des Zweiphasenelektrolytsystems ermöglicht allerdings eine gute Produkt- und Stromausbeute von 67 %.

Tab. 29: Daten der Elektrolysen mit Allylalkoholen als Substrate

Substrat M_{Substrat}				
	98.15	100.16	154.25	
Elektrolyse	E13	E14	E15	E16
Zelltyp	Z1	Z1	Z4	Z1
Elektrolyt	25 ml H ₂ O, pH = 9, 1 ml t-BuOMe	25 ml H ₂ O, pH = 9	25 ml CH ₃ CN, 0.05 M Lutidin	25 ml H ₂ O, pH = 9, 1 ml t-BuOMe
n_{Substrat} [mmol]	0.5	0.5	0.25	0.5
$V_{\text{Elektrode}}$ [cm ³]	0.5	0.5	0.5	0.5
Beschichtung	39	43	41	39
$n_{\text{PROXYL}}^{\text{vor / nach}}$ [μmol]	1.93 / 0.01	1.19 / 0.02	0.72 / 0.01	2.00 / 0.01
Kontrolle	galvanostat.	galvanostat.	galvanostat.	galvanostat.
$E_{\text{Start}} / E_{\text{Stop}}$ [V]	+0.58 / +0.87	+0.59 / +0.83	+0.55 / +1.20	+0.58 / +1.20
I [mA]	1.50	1.25	1.25	1.25
$Q_{\text{Elektrolyse}}$ [C]	96.484	96.484	5.961	68.680
t [min]	1071	1291	79	919
Turnoverzahl τ	520	710	-	500
$m_{\text{isoliert}} / m_{\text{Produkt}}$ [mg]	39 / 32	35 / 6	41 / -	65 / 17
$N_{\text{Produkt}} / N_{\text{Edukt}}$	83 / 17	16 / 84	0 / 100	27 / 73
Stromausb. [%]	67	12	-	32

Substrat	 112.17			
M_{Substrat}				
Elektrolyse	E17	E18	E19	E20
Zelltyp	Z1	Z4	Z1	Z3
Elektrolyt	25 ml CH ₃ CN, 0.05 M Lutidin	25 ml CH ₃ CN, 0.05 M Lutidin	25 ml H ₂ O, pH = 9	25 ml H ₂ O, pH = 9
n_{Substrat} [mmol]	0.5	0.5	0.5	0.5
$V_{\text{Elektrode}}$ [cm ³]	0.5	0.5	0.5	0.5
Beschichtung	41	41	39	43
$n_{\text{PROXYL}}^{\text{vor} / \text{nach}}$ [μmol]	0.78 / 0.14	0.58 / 0.02	1.16 / 0.11	1.18 / 0.35
Kontrolle	potentiostat.	galvanostat.	galvanostat.	galvanostat.
$E_{\text{Start}} / E_{\text{Stop}}$ [V]	+0.70 / +1.00	+0.50 / +1.20	+0.49 / +0.72	+0.55 / +1.20
I [mA]	~3.5	1.50	1.50	1.50
$Q_{\text{Elektrolyse}}$ [C]	96.484	62.555	96.484	88.003
t [min]	450	698	1071	977
Turnoverzahl τ	1290	1120	860	770
$m_{\text{isoliert}} / m_{\text{Produkt}}$ [mg]	37 / 37	40 / 32	54 / 39	45 / 45
$N_{\text{Produkt}} / N_{\text{Edukt}}$	100 / 0	81 / 19	73 / 27	100 / 0
Stromausb. [%]	67	90	71	90

Substrat	 86.13		 72.11
M_{Substrat}			
Elektrolyse	E21	E22	E23
Zelltyp	Z4	Z1	Z1
Elektrolyt	25 ml H ₂ O, pH = 7	25 ml H ₂ O, pH = 9	25 ml H ₂ O, pH = 9
n_{Substrat} [mmol]	0.5	0.5	0.5
$V_{\text{Elektrode}}$ [cm ³]	0.5	0.5	0.5
Beschichtung	43	39	43
$n_{\text{PROXYL}}^{\text{vor} / \text{nach}}$ [μmol]	1.58 / 0.02	1.72 / 0.01	1.19 / 0.01
Kontrolle	galvanostat.	galvanostat.	galvanostat.
$E_{\text{Start}} / E_{\text{Stop}}$ [V]	+0.42 / +1.20	+0.56 / +1.04	+0.59 / +0.86
I [mA]	1.25	1.20	1.25
$Q_{\text{Elektrolyse}}$ [C]	40.069	96.484	96.484
t [min]	536	1340	1292
Turnoverzahl τ	260	580	840

$m_{\text{isoliert}} / m_{\text{Produkt}}$ [mg]	49 / 14	33 / 12	11 / -
$N_{\text{Produkt}} / N_{\text{Edukt}}$	28 / 72	38 / 62	- / -
Stromausb. [%]	80	29	-

Unbefriedigende Ergebnisse werden mit 4-Methyl-3-penten-2-ol (**E14**) erzielt. Obwohl eine Ladungsmenge von 96.484 C fließt sind im Produktgemisch nur 6 mg Mesityloxyd enthalten, dies entspricht einer Stromausbeute von nur 12 %. Auch eine Verringerung der Stromdichte und die Verwendung der geteilten Zelle brachte keine Verbesserung.

Gut katalytisch oxidieren lässt sich 3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol. Erste Versuche in Acetonitril erreichten Stromausbeuten von 67 % (**E17**). Das isolierte Produkt besteht zu 100 % aus dem Keton, allerdings werden nur 0.33 mmol (Ansatz 0.5 mmol) isoliert. Zur Untersuchung ob der Verlust auf reduktive Nebenreaktionen an der Gegenelektrode zurückzuführen ist, wird das gleiche Experiment in der geteilten Zelle **Z4** durchgeführt (**E18**). Es ist jedoch keine Verbesserung möglich. Eine Steigerung auf 90 % Stromausbeute mit 82 % Produktausbeute ist mit wässrigem Elektrolyten in der geteilten Zelle **Z3** zu erreichen (**E20**). Abb. 58 zeigt links zum Vergleich den Potentialverlauf der Elektrolysen **E18**, **E19** und **E20** mit 3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol als Substrat.

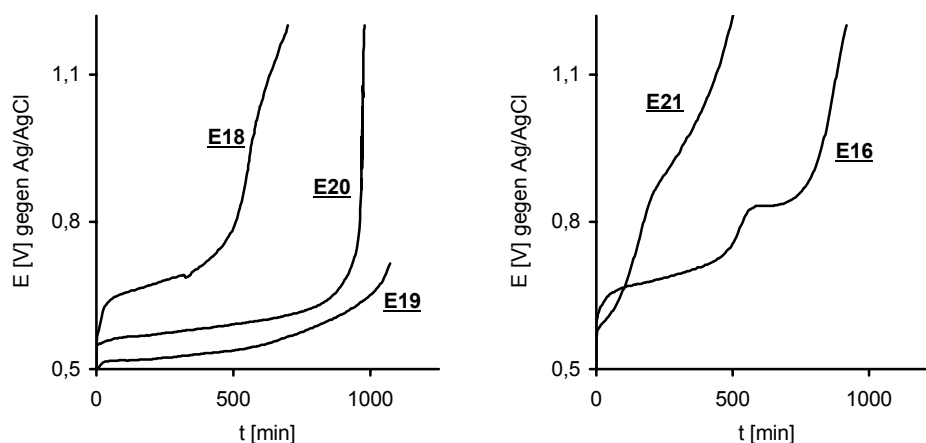


Abb. 58: Potentialverlauf der Elektrolysen **E16** und **E18-E21**

In Acetonitril (**E18**) ist ein wesentlich schnellerer Anstieg zu verzeichnen als in den beiden wässrigen Systemen, verbunden mit einer geringeren Stromausbeute.

Akzeptable Elektrolyseergebnisse im Vergleich zu den anderen offenkettigen Alkoholen liefert 3-Methyl-2-buten-1-ol. (**E21**, **E22**) Hier ist keine Optimierung durch Änderung des pH-Werts oder Verwendung einer geteilten Zelle möglich.

Bei der Elektrolyse von 2-Methyl-2-propen-1-ol (**E23**) kann nur eine sehr geringe Menge klebrige Substanz isoliert werden. $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie deutet auf ein Polymerisationsprodukt hin. Da die Oxidationspotentialdifferenz zwischen Mediator und Substrats ohnehin sehr groß ist wird auf weitere Untersuchungen verzichtet.

Abb. 59 zeigt graphisch die bei den Elektrolysen von Allylalkoholen erzielten Ausbeuten und die Restaktivität der Elektroden, jeweils in Prozent. Die Mediatormolzahl am Ende der Elektrolysen liegt je nach Substrat zwischen 30 % und 1 % des ursprünglichen Wertes. Die Kapazität der Elektroden reicht bei den Allylalkoholen somit von 0.1 mmol/cm^3 (**E14**, 4-Methyl-3-penten-2-ol) bis zu mehr als $2\text{-}3 \text{ mmol/cm}^3$ (**E20**, 3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol).

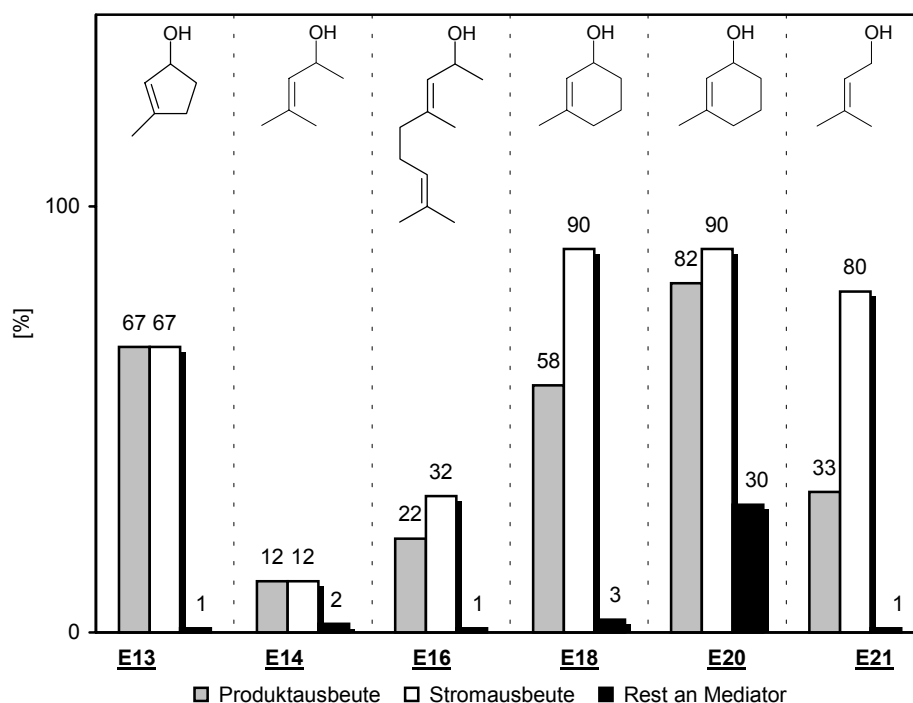


Abb. 59: Produkt-, Stromausbeuten und Restaktivität verschiedener Elektrolysen

Die Produkte der Elektrolysen, α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen, sind teilweise zu reaktiv um sie zu isolieren und nachzuweisen. Reduktionen an der Gegenelektrode oder Michael Additionen, z.B. mit CH_3CN , sind als Nebenreaktionen nicht auszuschließen. Die Verwendung von geteilten Elektrolysezellen ist für einige Substrate unbedingt notwendig um befriedigende Ausbeuten zu erreichen.

7.3 Untersuchung der verbrauchten Elektroden

Folgende Experimente sollen klären was die Ursache für den Verlust der Redoxaktivität der Elektroden bei den Elektrolysen ist. Denkbar sind ein Ablösen der Polymerschicht, der Verlust der Mediatorzentren durch Hydrolyse oder eine nicht ausreichend effiziente Regeneration der Mediatoren untereinander.

7.3.1 XPS Analyse

Die XPS Analyse der Beschichtung auf einer verbrauchten Elektrode soll Aufschluss über den Grund des Aktivitätsverlusts der Elektroden geben. Tab. 30 enthält neben den Oberflächenkonzentrationen der Elemente auch die elektroanalytischen Daten der Elektrode.

Tab. 30: XPS und elektroanalytische Daten einer Filzelektrode, Polymer $\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}$, **39**, $1.58 \times 1.58 \times 0.2 \text{ cm}^3$, vor und nach der katalytischen Oxidation von 5 mmol 4-Methylbenzylalkohol. (galvanostatisch 2 mA, 575-737 mV, pH = 9, 96.484 C, 803 min)

	vorher	nachher
<i>XPS</i>	<i>C_{Element}</i> [%]	
C (1s)	67.6	72.1
O (1s)	23.1	20.6
Si (2p)	7.5	6.8
N (1s)	1.8	0.5
<i>Q_{PROXYL}</i> [mC]	147	8.0
<i>n_{PROXYL}</i> [μmol]	1.52	0.08
<i>Q^{nach} / Q^{vor}</i> [%]	5	

Die untersuchte Elektrode hat bei der Elektrolyse 95 % ihrer Redoxaktivität eingebüßt. Die XPS Analyse zeigt einen starken Rückgang der Stickstoff- aber nur eine geringe Abnahme der Sauerstoff- und Siliziumkonzentration auf der Oberfläche. Dies bedeutet, dass es während der Elektrolyse anscheinend zum Verlust der Mediatoren kommt. Sie sind die einzigen stickstoffhaltigen Gruppen in der Matrix. Die Ablösung der gesamten Polymernetzwerkstruktur scheint nur gering auszufallen.

7.3.2 Versuche zur chemischen Regeneration

Zwei einfache Experimente sollen zeigen ob die Elektroden durch chemische Reagenzien regeneriert werden können. 3-Chlorperbenzoesäure wurde mit Erfolg zur Regeneration von an PAA gebundenem TEMPO¹⁴¹ verwendet. Wasserstoffperoxid Lösung wird zur Herstellung der Nitroxylradikale aus den entsprechenden Hydroxylaminen verwendet. Abb. 60 zeigt die Cyclovoltammogramme zweier Elektroden nach dem Elektrolyseeinsatz und nach versuchter chemischer Regeneration. Dazu werden die Elektroden für 12 Stunden in die Lösungen der Peroxide getaucht, kurz gespült und erneut vermessen.

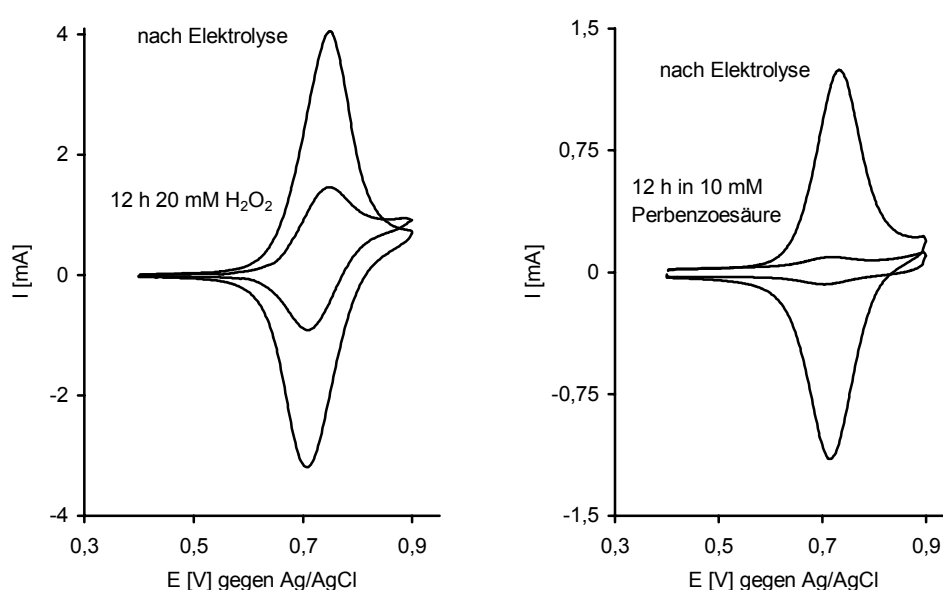


Abb. 60: Cyclovoltammogramme von chemisch regenerierten Elektroden

Beide Reagenzien können die Redoxaktivitäten der Elektroden nicht wieder erhöhen, im Gegenteil die Einwirkung von H₂O₂ vermindert sie um 61 %, 3-Chlorperbenzoesäure sogar um 96 %. (Tab. 31) Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass der schlechtere Wert beim Einsatz der Persäure durch das Solvens (Diethylether) verursacht wird. Die Siloxane werden beim Lagern in organischen Lösungsmitteln teilweise vom Filz abgelöst, durch Wasser praktisch nicht. (Abschnitt 4.4.3)

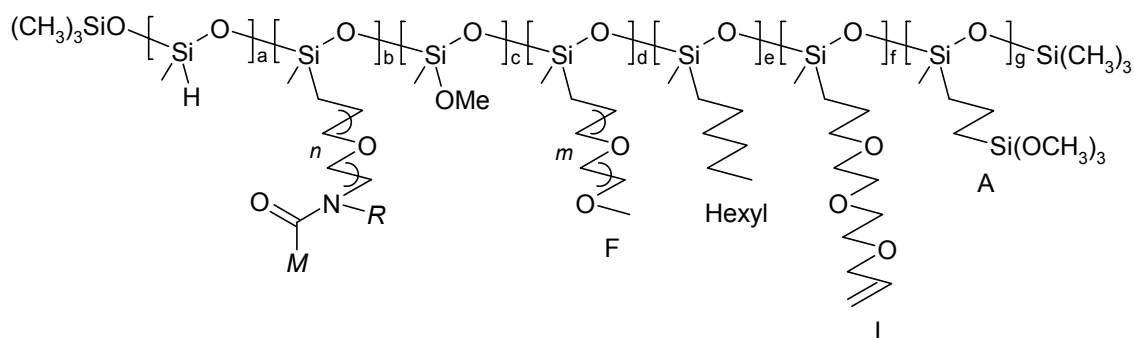
Tab. 31: Redoxaktivitäten der Elektroden vor und nach der Regeneration

Reagens	H ₂ O ₂ 20 mM in H ₂ O		3-Chlorperbenzoesäure 10 mM in Et ₂ O	
	vor	nach	vor	nach
Q_{PROXYL} [mC]	26.34	10.29	7.29	0.31
n_{PROXYL} [nmol]	273	107	7.6	3.2
Q^{nach} / Q^{vor} [%]	39		4	

Die vorgestellten Verfahren sind nicht zur Regeneration verbrauchter Elektroden geeignet. Es ist denkbar, dass die Peroxide die Doppelbindung des PROXYL Ringes angreifen (Epoxidierung) und die Mediatoren dadurch deaktivieren. Ein Aufbrechen und Ablösen der Siloxanmatrix ist eher unwahrscheinlich.

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Darstellung redoxaktiver Oligosiloxane zur Modifizierung von Elektrodenoberflächen. Zielsetzung ist die Optimierung der Beschichtung zur Verwendung auf Graphitfilz für die präparative elektrokatalytische Alkoholorxidation im Millimolmaßstab.



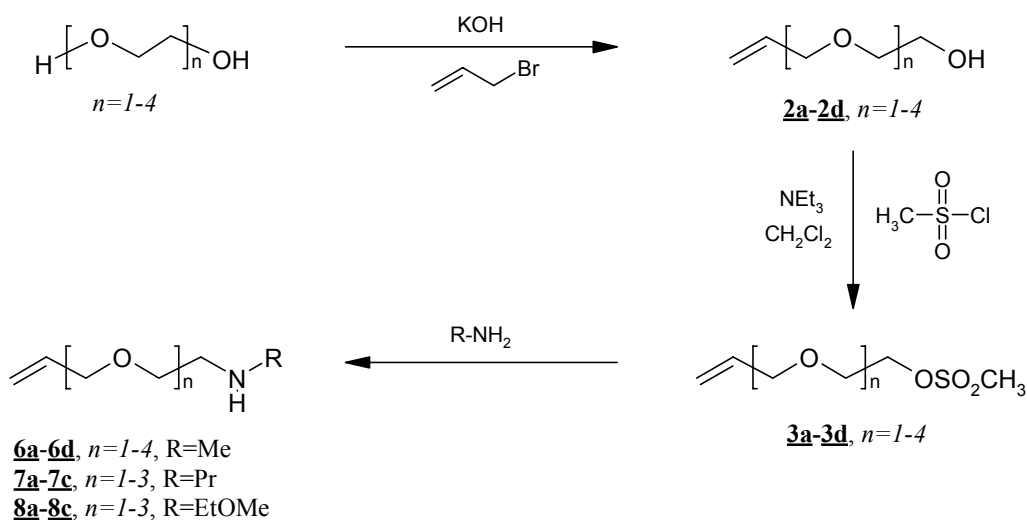
Bezeichnung : $\text{Si}_{60} \text{H}_a (\text{M}-n\text{-R})_b (\text{OMe})_c (\text{F}-m)_d (\text{Hexyl})_e \text{L}_f \text{A}_g$

Parameter : $M = \text{F}$ für Ferrocen, P für PROXYL, D für Dansyl

$R = \text{Me}$ (Methyl), Pr (Propyl), EtOMe (Ethylenmethoxy)

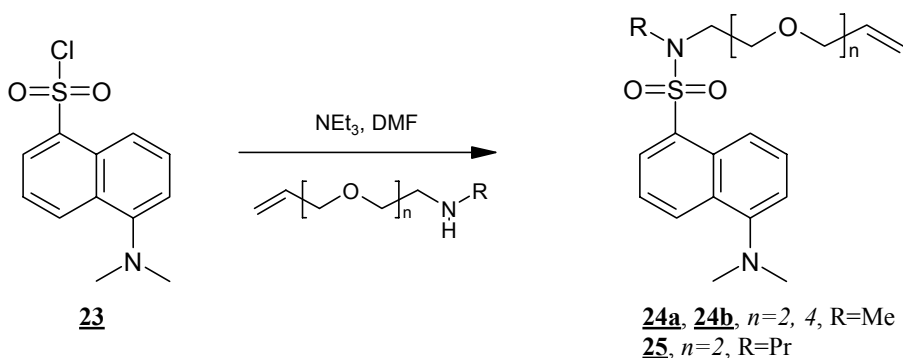
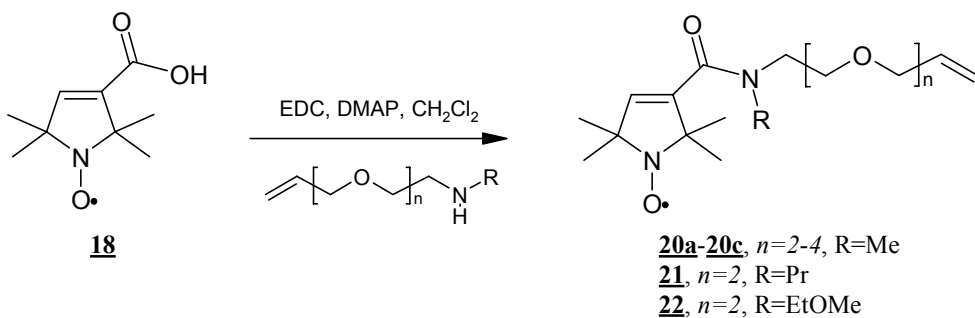
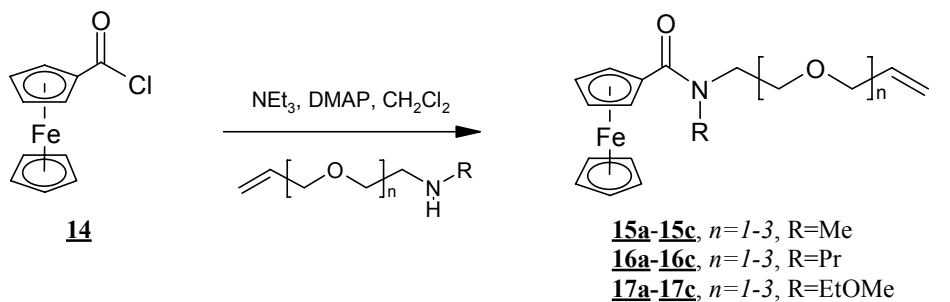
m, n entsprechend der Kettenlänge

Das H-Siloxan $\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$ bildet die Grundmatrix der funktionalisierten Oligosiloxane. Die Mediatoren M werden über einen der Aminospacer **6a-6d**, **7a-7c** oder **8a-8c** mit der Länge n an das Gerüst gebunden. Die Verknüpfung mit den Si-H Bindungen erfolgt durch Pt-katalysierte Hydrosilylierung der endständigen Allylfunktion.



Zur Darstellung der Aminospacer werden die entsprechenden Oligoethylenglykole einseitig mit Allylbromid zu **2a-2d** alkyliert. Der Austausch der Hydroxygruppe gelingt über die Methansulfonsäureester **3a-3d** durch nucleophile Substitution mit Methylamin, Propylamin bzw. 2-Methoxyethanol.

Die Mediatoren *M* werden vor der Anknüpfung an das Siloxangerüst mit den Spacern verbunden. Für Vorstudien zur Optimierung der Elektrodenfilme dient Ferrocen, das über das Ferrocencarbonsäurechlorid **14** mit den Aminospacern zu den Redoxarmen **15a-15c**, **16a-16c** und **17a-17c** kondensiert wird. Die Anknüpfung des 3-Carboxy-PROXYL **18** zur elektrokatalytischen Alkoholorxidation erfolgt durch EDC / DMAP zu den Carbonsäureamiden **20a-20c**, **21** und **22**. Für fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen wird anstelle der Redoxmoleküle einer der Dansyl-Chromophore **24a**, **24b** oder **25**, die über das Dansylchlorid **23** zugänglich sind, in die Beschichtung eingebaut.



Die Zahl der Mediatoren pro Siloxanoligomer beträgt 10 Einheiten, zur Absättigung der restlichen Si-H Bindungen werden entweder Methoxygruppen, die Oligoethylenglykole F oder Hexylreste verwendet. Die Methoxygruppen sind jedoch weniger geeignet, da sie substitutionslabil sind. Durch Mischbelegung mit den Füllgruppen F und Hexyl kann die Polymerpolarität an die Erfordernisse zur Verwendung in verschiedenen Lösungsmitteln angepasst werden.

Als Linker L zur Vernetzung zweier Siloxanstränge untereinander wird Diethylenglykoldiallylether eingesetzt. Maximal zwei Vernetzer pro Siloxanstrang sind möglich, eine größere Zahl erzeugt unlösliche Polymere.

Mit dem Anker A zur kovalenten Verknüpfung der Siloxanmatrix mit den funktionellen Gruppen der Elektrodenoberfläche kann kein elektroanalytisch messbarer Stabilitätswachstums der Beschichtung erreicht werden.

Als Elektrode dienen dreidimensionale Graphitfilzstücke. Die effektive Oberfläche des GFD-2, bestimmt durch Chronoamperometrie, beträgt $0.02 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $25 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Sie ist etwa doppelt so groß wie die äußere Elektrodenfläche.

Die oxidative Aktivierung der Filzoberfläche wird durch verschiedene Methoden bewerkstelligt. XPS-Analysen zeigen eine leichte Zunahme sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen durch kalte HNO_3 und eine starke Zunahme durch elektrochemische Pulsoxidation. Heiße Salpetersäure führt zu Materialabtrag und Abnahme der Sauerstoffkonzentration. Zusätzliche Derivatisierung der Elektrodenoberfläche mit Trichlorallylsilan oder Trimethoxyallylsilan kann durch XPS bestätigt werden. Die Verknüpfung der Allylfunktion mit dem Siloxanoligomer ist jedoch fraglich. Die modifizierten Elektroden zeigen beim Zyklisieren keine bessere Langzeit-Redoxstabilität. Wesentlich effizienter ist die Verwendung der Füllgruppen und des Vernetzers.

Polymer	systematische Bezeichnung
<u>39</u>	$\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}$
<u>40</u>	$\text{Si}_{60}(\text{P-2-Me})_{10}(\text{F-1})_{50}$
<u>41</u>	$\text{Si}_{60}(\text{P-2-Pr})_{10}(\text{F-1})_{25}(\text{Hexyl})_{25}$
<u>43</u>	$\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}\text{L}_{0.5}$
<u>44</u>	$\text{Si}_{60}(\text{P-2-Pr})_{10}(\text{Hexyl})_{50}$

Optimale Beschichtungsergebnisse mit den PROXYL-Siloxanen **39**, **40**, **41** und **43** auf Graphitfilz werden durch Tränken mit $750 \mu\text{l}/\text{cm}^3$ einer $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ Lösung des Polymers in Toluol / Methylenchlorid erzielt. Die abgeschätzten Filmdicken betragen $1.0\text{-}3.1 \mu\text{m}$. Die durch XPS bestimmten Oberflächenkonzentrationen stimmen relativ gut mit den Elementatomprozenten der Verbindungen überein.

Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen zeigen eine relativ ungleichmäßige Verteilung des Polymers innerhalb der Filzfasern an. Die durch Cyclovoltammetrie bestimmten Mediatormolzahlen betragen $1.25\text{-}3.0 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$, entsprechend einer Beladungsdichte von $0.05\text{-}0.12 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$. Die Stromdichten liegen im Bereich von $0.8\text{-}1.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Die ideal reversiblen Cyclovoltammogramme der modifizierten PROXYL-Filzelektroden besitzen kleine Peakseparationen von nur $58\text{-}128 \text{ mV}$. Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ des Mediators liegt, abhängig von der Polymerzusammensetzung und dem Elektrolyten, bei $717\text{-}813 \text{ mV}$. Als Elektrolytsysteme dienen wässrige Puffersalzlösungen, Acetonitril, wässrige Aceton und wässrige THF Mischungen.

Fortschreitendens Zyklisieren hat eine langsame, stetige Abnahme der Redoxaktivität zur Folge. Die Elektrodenfilme **39**, **40** und **43** eignen sich aufgrund optimaler Solvation und Langzeitstabilität zur Verwendung in wässrigen Elektrolyten. Beste Ergebnisse im Mischsystem Wasser / Aceton erreicht **41**, in Acetonitril die Beschichtung **44**.

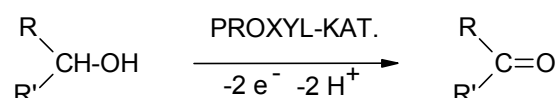
Durch Vernetzung kann nach 100 Zyklen eine Steigerung der Redoxstabilität um $10\text{-}15 \%$ verzeichnet werden. Im basischen Elektrolyten nimmt die Redoxaktivität beim Zyklisieren schneller ab. Bei $\text{pH} = 10$ ist nach 100 Zyklen kein Mediator mehr zu detektieren, bei $\text{pH} = 9$ sind 40% Restaktivität, im neutralen Elektrolyten dagegen noch 70% vorhanden. Ursache ist ein Ablösen des Polymernetzwerks durch Hydrolyse der Si-O-Si Bindungen.

Durch die vollständige Absättigung aller Si-H Bindungen kann auch die Alterungsbeständigkeit der Elektroden verbessert werden. Selbst nach 14 Tagen Lagerung im Elektrolyten sind keine nennenswerten Aktivitätsverluste zu verzeichnen.

Die Diffusionskoeffizienten D_{CT} für die Ausbreitung der Ladung von der Elektrodenoberfläche in die Redoxfilme werden durch Chronoamperometrie mit Hilfe der Cottrell-Gleichung in wässriger Puffer / Leitsalzlösung und in TBAP / AN ermittelt. Die Werte betragen für **39** 1.3 bzw. $2.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ für **41**. Die Diffusionskoeffizienten von Ferrocen (CH_3CN / TBAP) und Hydrochinon (wässrige Puffer / Leitsalzlösung) in den Filmen **39** und **41** werden durch Voltammetrie an der rotierenden Scheibenelektrode zu

$D_{FC} = 4.0\text{--}4.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $D_{HQ} = 1.1\text{--}1.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt. Die Mediatoren besitzen gute Beweglichkeit im Polymer, die Beschichtungen stellen solvatisiert sehr flexible Gerüste dar, die den Leitsalz-, Solvens- und Substratmolekülen nur geringen Widerstand entgegensetzen.

Die PROXYL-Siloxanelektrodenfilme weisen eine hohe katalytische Aktivität bei der anodischen Oxidation von substituierten Benzyl- und α,β -ungesättigten Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen auf.



Besonders große CE -Werte werden mit 4-Methoxybenzylalkohol, Piperonylalkohol, 4-Methylbenzylalkohol, 3-Methyl-2-cyclopenten-1-ol und 3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol als Substrate gefunden. Die Effizienz steigt im wässrigen Elektrolyten und mit Erhöhung des pH-Wertes bei Substraten mit kleinen CE -Werten, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt basenkatalysiert ist. Mischelektrolytsysteme eignen sich für in Wasser unlösliche Substrate zur Steigerung der katalytischen Effizienz, z.B. für 4,4'-Dimethoxybenzhydrol und Geraniol.

Präparative elektrokatalytische Oxidationen der Benzylalkohole werden in ungeteilten Zellen mit 0.5 cm^3 großen Filzelektroden und wässrigen Puffersalz-Elektrolyten durchgeführt. Die Produktausbeute der Elektrolyse lässt sich im basischen Solvens um 10-30 % steigern. Besonders hohe Substrat und Stromausbeuten zwischen 80-99 % können mit 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, 4-Methoxybenzylalkohol, Piperonylalkohol und 4-Methoxybenzylalkohol erzielt werden. Die Mediatormolzahlen betragen am Ende der Elektrolysen je nach Substrat zwischen 32 % und 1 % des ursprünglichen Wertes. Die Turnoverzahlen liegen bei einer Ansatzgröße von 0.5 mmol Substrat im Bereich von 400-700. Die Kapazität der PROXYL-Elektroden erreicht beim Benzylalkohol 0.4 mmol/cm^3 , beim 4-Methoxybenzylalkohol sogar 8 mmol/cm^3 . Die Redoxpotentialdifferenz liegt bei diesem Substrat so günstig, dass an einer 0.5 cm^3 großen Elektrode 4 mmol Substrat (Turnoverzahl 6400) mit einer Stromausbeute von 84 % zum Aldehyd umgesetzt werden können. Dies ist der größte Wert der bis heute an einer mit Nitroxylradikalen modifizierten Elektrode erzielt werden konnte.

4,4'-Dimethoxybenzhydrol kann in einem Zweiphasenelektrolytsystem, bestehend aus Wasser und t-Butylmethylether, mit 59 % Strom- u. Produktausbeute zum 4,4'-Dimethoxybenzophenon oxidiert werden.

Schwieriger gestaltet sich die Oxidation der Allylalkohole. Typisch ist bei vielen Substraten das sofortige Ansteigen des Potentials bis zur Zersetzung des Solvens kurz nach Elektrolysebeginn. Geraniol z.B. kann in Acetonitril weder in ungeteilter noch in geteilter Zelle zum Geranial oxidiert werden. Erst die Verwendung des Zweiphasensystems mit t-Butylmethylether führt zu 22 % Produktausbeute (0.11 mmol Geranial) bei einer Stromausbeute von 32 %. Auch mit 3-Methyl-2-cyclopenten-1-ol können so gute Produkt- und Stromausbeuten von 67 % erzielt werden.

Gut katalytisch oxidieren lässt sich 3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol. Mit Versuchen in Acetonitril können in geteilter und ungeteilter Zelle Stromausbeuten von 67 % erreicht werden. Das isolierte Produkt besteht zu 100 % aus dem Keton, 60 % Produkt konnten isoliert werden. Eine Steigerung auf 90 % Stromausbeute mit 82 % Produktausbeute ist mit wässrigem Elektrolyten in der geteilten Zelle zu erreichen.

Akzeptable Elektrolyseergebnisse im Vergleich zu den anderen untersuchten offenkettigen Alkoholen liefert 3-Methyl-2-buten-1-ol mit 80 % Strom- und 33 % Produktausbeute.

Die Mediatormolzahlen am Ende der Elektrolysen liegen bei den Allylalkoholen je nach Substrat zwischen 30 % und 1 % des ursprünglichen Wertes, die Turnoverzahlen zwischen 500 und 1300 bei einer Ansatzgröße von 0.5 mmol. Die Kapazität der Elektroden reicht von 0.1 mmol/cm^3 (4-Methyl-3-penten-2-ol) bis zu mehr als 3 mmol/cm^3 (3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol). Reduktionen an der Gegenelektrode sind als Nebenreaktionen nicht auszuschließen. Die Verwendung von geteilten Elektrolysezellen ist für einige Substrate notwendig um befriedigende Ausbeuten zu erreichen.

XPS-Analysen verbrauchter Elektroden zeigen einen starken Rückgang der Stickstoff- aber nur eine geringe Abnahme der Sauerstoff- und Siliziumkonzentration auf der Oberfläche. Da die Mediatoren die einzigen stickstoffhaltigen Gruppen in der Matrix sind, kann nur die Hydrolyse der Katalysatorzentren die Ursache für den Aktivitätsverlust sein. Die Ablösung der gesamten Polymernetzwerkstruktur fällt dagegen gering aus. Eine Regeneration der verbrauchten Elektroden durch Einwirkung von chemischen Reagenzien ist nicht möglich.

9 Experimenteller Teil

9.1 Spektroskopische und analytische Methoden

IR-Spektroskopie

Mattson FT-IR mit Winfirst 3.2

Die Lage der IR-Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] angegeben.

^1H -NMR-Spektroskopie

Bruker WM 250 (250 MHz) und Bruker ARX 400 (400 MHz)

Als interner Standard diente TMS, die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten [ppm] angegeben. Verwendete Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett, dd = Dublett vom Dublett, ddd = Dublett vom Dublett vom Dublett, ddt = Dublett vom Dublett vom Triplett, q = Quartett, p = pseudo.

Massenspektroskopie

Varian MAT 311 A (EI) und Varian MAT 95 (FD, CI, DCI)

Angegeben sind die m/z -Werte der charakteristischen Fragmente mit ihrer relativen Häufigkeit, bezogen auf den intensitätsstärksten Basispeak.

UV/VIS Spektroskopie

Hitachi U2000 Spektrophotometer mit Spectracalc Arithmetic A2, 12, (1988)

Messküvetten der Firma Hellma mit einer Schichtdicke von 1 cm, Uvasol Lösungsmittel von Merck.

Fluoreszenzmikroskopie

Leitz „Aristoplan“ mit aufgesetztem Photokamerasystem „Orthomat E“

Schmelzpunkte

Büchi Modell 510

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

XPS-Oberflächenanalysen

PHI 5700 ESCA System, Physical Electronics

Elementaranalysen

Mikroanalytisches Labor der Universität Regensburg

9.2 Synthesevorschriften

Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Reinststickstoff durchgeführt. Im Schutzgas enthaltene Sauerstoffspuren wurden durch einen BTS-Katalysator der Firma BASF entfernt, Wasserspuren an Blaugel und Phosphorpentoxid gebunden.

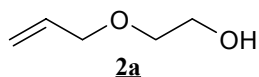
Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach den herkömmlichen Methoden gereinigt und getrocknet¹⁴².

Die käuflichen Chemikalien sind Produkte der Firmen Fluka, Aldrich oder Merck. Das Oligohydrogensiloxan „H-Siloxan“ und der für die Hydrosilylierung verwendete Pt-Katalysator „VP 1509“ sind technische Produkte der Firma Wacker GmbH Burghausen.

9.2.1 Darstellung der (Oligo)ethylenglykolmonoallylether 2a-2d*Allgemeine Arbeitsvorschrift:*

In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler gibt man zu 16.8 g (0.30 mol) fein gepulvertem Kaliumhydroxid 0.30 mol des entsprechenden (Oligo)ethylenglykols und rührt bis sich das KOH vollständig gelöst hat. Danach wird 36.3 g (0.30 mmol, 25.4 ml) frisch destilliertes Allylbromid hinzugegeben und die Mischung drei Stunden auf 60 °C erhitzt.

Nach dem Abkühlen gibt man 200 ml CH₂Cl₂ hinzu, filtriert das Kaliumbromid ab und extrahiert mit Wasser (4 mal 30 ml). Anschließend wird die wässrige Phase 10 mal mit jeweils 40 ml Methylenchlorid zurückextrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ und Abziehen des Lösungsmittels erhält man eine farblose Flüssigkeit, die durch Destillation gereinigt wird.

3-Oxa-5-hexen-1-ol (Ethylenglykolmonoallylether)

11.1 g (36 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 60 °C (15 Torr). Lit.⁵⁹: 60 °C (15 Torr).

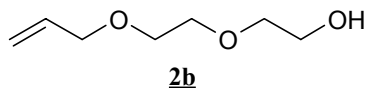
C₅H₁₀O₂ (102.13);

Elementaranalyse: ber.: **C** 58.80, **H** 9.87

gef.: **C** 58.29, **H** 9.74

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3411 (O-H); 3081 (C-H olef.); 2864 (C-H aliph.); 1647 (C=C); 1115, 1068 (C-O-C) cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 2.35 (s, 1H, -OH); 3.54-3.58 (t, 2H, HOCH₂CH₂O-); 3.71-3.78 (m, 2H, HOCH₂CH₂-); 4.04 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 5.22 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.30 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.93 (ddt, 1H, -CH=CH₂) ppm.

3,6-Dioxa-8-nonen-1-ol (Diethylenglykolmonoallylether)

15.3 g (35 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 86 °C (0.1 Torr).

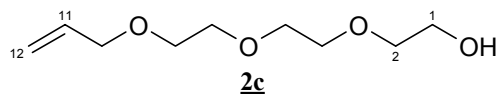
C₇H₁₄O₃ (146.19);

Elementaranalyse: ber.: **C** 57.51, **H** 9.65

gef.: **C** 56.66, **H** 9.40

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3439 (O-H); 3080 (C-H olef.); 2867 (C-H aliph.); 1646 (C=C); 1129, 1070 (C-O-C) cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 2.70 (s, 1H, -OH); 3.58-3.77 (m, 8H, -OCH₂CH₂O-); 4.04 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 5.19 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.27 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.92 (ddt, 1H, -CH=CH₂) ppm.

3,6,9-Trioxa-11-dodecen-1-ol (Triethylenglykolmonoallylether)

21.1 g (37 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 96 °C (0.1 Torr). Lit.⁶⁹: 135 °C (15 Torr).

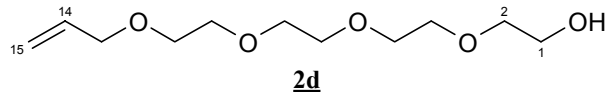
C₉H₁₈O₄ (190.24);

Elementaranalyse: ber.: **C** 56.82, **H** 9.54

gef.: **C** 56.71, **H** 9.44

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3456 (O-H); 3080 (C-H olef.); 2869 (C-H aliph.); 1647 (C=C); 1123, (C-O-C) cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 2.63 (s, 1H, -OH); 3.59-3.76 (m, 12H, -OCH₂CH₂O-); 4.04 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 5.20 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.27 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.92 (ddt, 1H, -CH=CH₂) ppm.

3,6,9,12-Tetraoxa-14-pentadecen-1-ol (Tetraethylenglykolmonoallylether)

23.5 g (33 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 132 °C (0.1 Torr).

C₁₁H₂₂O₅ (234.30);

Elementaranalyse: ber.: **C** 56.39, **H** 9.46

gef.: **C** 55.77, **H** 9.30

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3440 (O-H); 3080 (C-H olef.); 2870 (C-H aliph.); 1640 (C=C); 1110 (C-O-C) cm⁻¹.

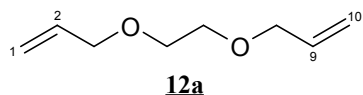
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 2.83 (s, breit, 1H, -OH); 3.58-3.74 (m, 16H, -OCH₂CH₂O-); 4.03 (ddd, 2H, CH₂-CH=CH₂); 5.19 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.28 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.92 (ddt, 1H, CH=CH₂) ppm.

9.2.2 Darstellung von Ethylenglykoldiallylether 12a und Diethylenglykoldiallylether 12b

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler gibt man zur Suspension von 8.3 g (0.21 mol, 60 %ige Suspension) NaH in 75 ml absolutem THF unter Eiskühlung 0.10 mol des entsprechenden Ethylenglykols und rührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Danach wird eine Lösung von 25.4 g (0.21 mol, 17.7 ml) frisch destilliertem Allylbromid in 25 ml THF hinzuge tropft und die Reaktionsmischung drei Stunden refluxiert. Nach dem Abkühlen wird das NaBr abgesaugt, mit CH₂Cl₂ gewaschen und das Filtrat einrotiert. Nach Zugabe von 50 ml CH₂Cl₂ wird nacheinander mit je 25 ml 1 N HCl und H₂O gewaschen und die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und anschließender Destillation erhält man das Produkt als farblose Flüssigkeit.

4,7-Dioxa-1,9-decadien (Ethylenglykoldiallylether)



6.40 g (45 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 67 °C (15 Torr). Lit.⁷⁰: 35-37 °C (1 Torr).

C₈H₁₄O₂ (142.20);

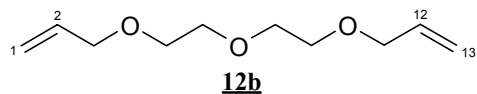
Elementaranalyse: ber.: **C** 67.57, **H** 9.92

gef.: **C** 67.43, **H** 9.93

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3081 (C-H olef.); 2981, 2860 (C-H aliph.); 1647 (C=C); 1112 (C-O-C) cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 3.61 (s, 4H, -OCH₂CH₂O-); 4.03 (ddd, 4H, -CH₂-CH=CH₂); 5.20 (ddt, 2H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.28 (ddt, 2H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.94 (ddt, 2H, -CH=CH₂) ppm.

MS (CI, NH₃): m/z (%) = 143 (4) [M+H⁺]; 160 (100) [M+NH₄⁺]; 302 (16) [2M+NH₄⁺].

4,7,10-Trioxa-1,12-tridecadien (Diethylenglykoldiallylether)

10.2 g (55 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 67 °C (0.5 Torr). Lit.¹⁴³: 99-101 °C (10 Torr).

C₁₀H₁₈O₃ (186.25);

Elementaranalyse: ber.: **C** 64.49, **H** 9.74

gef.: **C** 63.58, **H** 9.62

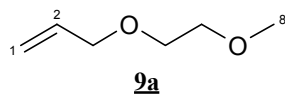
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080 (C-H olef.); 2985, 2864 (C-H aliph.); 1647 (C=C); 1109, (C-O-C) cm^{-1} .

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 3.57–3.75 (m, 8H, -OCH₂CH₂O-); 4.04 (ddd, 4H, -CH₂-CH=CH₂); 5.20 (ddt, 2H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.28 (ddt, 2H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.93 (ddt, 2H, -CH=CH₂) ppm.

MS (CI, NH₃): m/z (%) = 187 (2) [M+H⁺]; 204 (100) [M+NH₄⁺]; 390 (5) [2M+NH₄⁺].

9.2.3 Darstellung der (Oligo)ethylenglykolallylmethylether 9a und 9b*Allgemeine Arbeitsvorschrift:*

In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler gibt man zur Suspension von 8.0 g (0.20 mol, 60 %ige Suspension) NaH in 100 ml absolutem CH₂Cl₂ unter Eiskühlung 0.20 mol des entsprechenden Ethylenglykolmonomethylethers und rührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Danach wird eine Lösung von 24.2 g (0.20 mol, 16.9 ml) frisch destilliertem Allylbromid in 50 ml CH₂Cl₂ hinzugegeben und die Reaktionsmischung zwei Stunden refluxiert. Nach dem Abkühlen werden 75 ml H₂O zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Nach Destillation erhält man das Produkt als farblose Flüssigkeit.

4,7-Dioxa-1-octen (Ethylenglykolallylmethylether)

17.4 g (75 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 127 °C. Lit.⁶⁹: 56 °C (60 Torr).

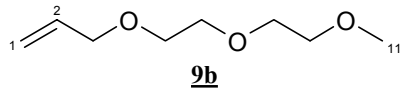
C₆H₁₂O₂ (116.16);

Elementaranalyse: ber.: **C** 62.04, **H** 10.41

gef.: **C** 61.95, **H** 10.37

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3081 (C-H olef.); 2982, 2876 (C-H aliph.); 1648 (C=C); 1105 (C-O-C) cm^{-1} .

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 3.40 (s, 3H, -OCH₃); 3.54-3.67 (m, 4H, -OCH₂CH₂O-); 4.04 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 5.21 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.27 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.93 (ddt, 1H, -CH=CH₂) ppm.

4,7,10-Trioxa-1-undecen (Diethylenglykolallylmethylether)

22.6 g (71 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 85 °C (15 Torr). Lit.⁶⁹: 86 °C (15 Torr).

C₈H₁₆O₃ (160.21);

Elementaranalyse: ber.: **C** 59.98, **H** 10.06

gef.: **C** 59.96, **H** 10.01

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080 (C-H olef.); 2980, 2873 (C-H aliph.); 1647 (C=C); 1111 (C-O-C) cm^{-1} .

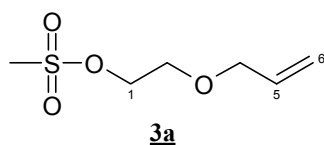
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 3.39 (s, 3H, -OCH₃); 3.54-3.73 (m, 8H, -OCH₂CH₂O-); 4.04 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 5.18 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.27 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.92 (ddt, 1H, -CH=CH₂) ppm.

9.2.4 Methansulfonsäureester der (Oligo)ethylenglykolmonoallylether 3a-3d

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem 500 ml Rundkolben mit Tropftrichter werden unter Stickstoffschutz 0.10 mol (Oligo)ethylenglykolmonoallylether und 15.2 g (0.15 mol, 20.8 ml) absolutes Triethylamin in 175 ml absolutem CH_2Cl_2 auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt (Eis/Kochsalz-Bad). Man tropft eine Lösung von 13.7 g (0.12 mol, 9.3 ml) Methansulfonsäurechlorid in 25 ml absolutem CH_2Cl_2 hinzu und rührt eine Stunde weiter, wobei man die Temperatur auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ ansteigen lässt. Der Ansatz wird mit 50 ml Eiswasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die organischen Phasen werden mit je 75 ml 2 N HCl, H_2O , 5 % NaHCO_3 und H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert.

Methansulfonsäure-3-oxa-5-hexenylester



16.3 g (91 %) farbloses Öl; Sdp.: $111\text{ }^\circ\text{C}$ (1.5 Torr).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ (180.22);

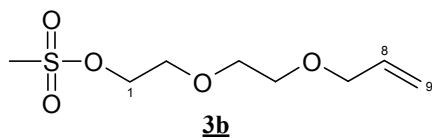
Elementaranalyse: ber.: **C** 39.98, **H** 6.71

gef.: **C** 39.73, **H** 6.69

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3083 (C-H olef.); 3023, 2941, 2867 (C-H aliph.); 1647 (C=C); 1355, 1170 (S=O); 1122 (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 3.06 (s, 3H, $-\text{SO}_2\text{CH}_3$); 3.72 (t, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OS}-$); 4.04 (ddd, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.38 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{OS}-$); 5.21 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$); 5.29 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$); 5.93 (ddt, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 180 (0.1) $[\text{M}^+]$; 123 (43); 79 (56); 41 (100) $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+]$.

Methansulfonsäure-3,6-dioxa-8-nonenylester

19.7 g (88 %) hellgelbes Öl; Sdp.: 132 °C (0.05 Torr).

C₈H₁₆O₅S (224.28);

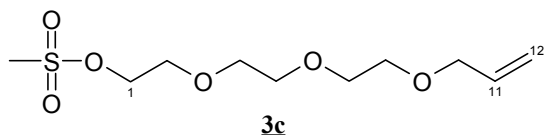
Elementaranalyse: ber.: **C** 42.84, **H** 7.19

gef.: **C** 42.61, **H** 7.06

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3075 (C-H olef.); 3021, 2939, 2871 (C-H aliph.); 1647 (C=C); 1353, 1175 (S=O); 1137, 1103 (C-O-C) cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 3.07 (s, 3H, -SO₂CH₃); 3.58-3.79 (m, 6H, -OCH₂CH₂OCH₂-); 4.01 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 4.38 (t, 2H, -CH₂OS-); 5.21 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.28 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.91 (ddt, 1H, -CH=CH₂) ppm.

MS (FD, CH₂Cl₂): m/z (%) = 224 (100) [M⁺].

Methansulfonsäure-3,6,9-trioxa-11-dodecenylester

26.3 g (98 %) hellgelbes Öl.

C₁₀H₂₀O₆S (268.33);

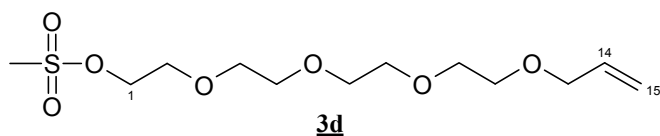
Elementaranalyse: ber.: **C** 44.76, **H** 7.51

gef.: **C** 44.68, **H** 7.49

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080 (C-H olef.); 3018, 2936, 2871 (C-H aliph.); 1646 (C=C); 1353, 1175 (S=O); 1128, 1109 (C-O-C) cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 3.08 (s, 3H, -SO₂CH₃); 3.59-3.72 (m, 8H, -OCH₂CH₂O-); 3.77 (t, 2H, -CH₂CH₂OS-); 4.02 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 4.38 (t, 2H, -CH₂OS-); 5.19 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.28 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.91 (ddt, 1H, -CH=CH₂) ppm.

MS (FD, CH₂Cl₂): m/z (%) = 268 (100) [M⁺].

Methansulfonsäure-3,6,9,12-tetraoxa-14-pentadecenylester

28.7 g (92 %) hellgelbes Öl.

C₁₂H₂₄O₇S (312.39);

Elementaranalyse: ber.: **C** 46.13, **H** 7.65

gef.: **C** 45.70, **H** 7.66

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3079 (C-H olef.); 3016, 2874 (C-H aliph.); 1646 (C=C); 1352, 1175 (S=O); 1109 (C-O-C) cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 3.08 (s, 3H, -SO₂CH₃); 3.59-3.69 (m, 12H, -OCH₂CH₂O-); 3.77 (t, 2H, -CH₂CH₂OS-); 4.02 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 4.39 (t, 2H, -CH₂OS-); 5.18 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.27 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.92 (ddt, 1H, -CH=CH₂) ppm.

MS (DCI, NH₃): m/z (%) = 330 (100) [M+NH₄⁺].

9.2.5 Umsetzung der Methansulfonsäureester zu den sekundären Aminen 6a-6d, 7a-7d und 8a-8c

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

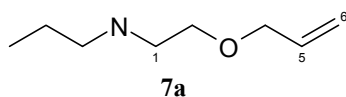
In einem Glasdruckgefäß oder einem Metallautoklaven mit Magnetührstab gibt man zu 0.05 mol des entsprechenden Methansulfonsäureesters je nach gewünschtem Produkt 0.75 mol (44.3 g, 61.6 ml) Propylamin, 0.75 mol (65 ml 35 % wässrige Lösung) Methylamin oder 0.75 mol (56.3 g, 64.5 ml in 18.75 ml H₂O) 2-Methoxyethylamin. Der Ansatz wird 8 Stunden auf 80 °C erhitzt.

a) Aufarbeitung des N-Propylamins:

Das überschüssige Propylamin wird abgezogen, zum Rückstand gibt man 200 ml Diethylether und 28 ml Triethylamin. Nach 2 stündigem, intensiven Rühren wird der kristalline Niederschlag abgesaugt und das Filtrat einrotiert. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Destillation gereinigt.

b) Aufarbeitung der wässrigen Ansätze:

Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung in einen Scheidetrichter überführt, 30 ml 4 M KOH Lösung hinzugeben und viermal mit je 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, einrotiert und destilliert.

N-Propyl-3-oxa-5-hexenylamin

6.45 g (90 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 38 °C (10 Torr).

C₈H₁₇ON (143.23);

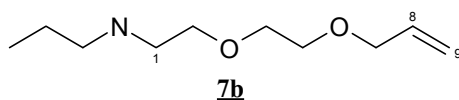
Elementaranalyse: ber.: **C** 67.09, **H** 11.96, **N** 9.78

gef.: **C** 67.03, **H** 11.89, **N** 9.77

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3326 (N-H); 3081 (C-H olef.); 2958, 2931, 2874 (C-H aliph.); 1647 (C=C); 1137, 1103 (C-O-C) cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 0.92 (t, 3H, -CH₃); 1.03 (t, 1H, -NH); 1.50 (tq, 2H, -CH₂CH₃); 2.60 (dt, 2H, -CH₂CH₂CH₃); 2.80 (t, 2H, -OCH₂CH₂-); 3.56 (t, 2H, -OCH₂CH₂-); 4.00 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 5.18 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.27 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.92 (ddt, 1H, -CH=CH₂) ppm.

MS (CI, NH₃): m/z (%) = 287 (12) [2M+H⁺]; 144 (100) [M+H⁺].

N-Propyl-3,6-dioxa-8-nonenylamin

8.43 g (90 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 52 °C (0.05 Torr).

C₁₀H₂₁O₂N (187.28);

Elementaranalyse: ber.: **C** 64.13, **H** 11.30, **N** 7.48

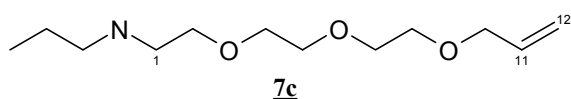
gef.: **C** 63.69, **H** 11.13, **N** 7.35

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3323 (N-H); 3081 (C-H olef.); 2957, 2930, 2873 (C-H aliph.); 1647 (C=C); 1115 (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 0.92 (t, 3H, $-\text{CH}_3$); 1.50 (tq, 2H $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.72 (s, breit, 1H, -NH); 2.58 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.79 (t, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 3.60 (m, 6H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$); 4.02 (ddd, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.18 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$); 5.27 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$); 5.93 (ddt, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

MS (CI, NH_3): m/z (%) = 188 (100) $[\text{M}+\text{H}^+]$.

N-Propyl-3,6,9-trioxa-11-dodecenylamin



10.2 g (88 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 95 °C (0.1 Torr).

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$ (231.33);

Elementaranalyse: ber.: **C** 64.31, **H** 10.89, **N** 6.05

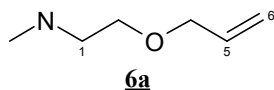
gef.: **C** 64.28, **H** 10.80, **N** 6.04

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3323 (N-H); 3081 (C-H olef.); 2957, 2930, 2872 (C-H aliph.); 1647 (C=C); 1114 (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 0.92 (t, 3H, $-\text{CH}_3$); 1.43-1.61 (m, 3H $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, -NH); 2.58 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.79 (t, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 3.57-3.70 (m, 10H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$); 4.03 (ddd, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.19 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$); 5.28 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$); 5.92 (ddt, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

MS (CI, NH_3): m/z (%) = 232 (100) $[\text{M}+\text{H}^+]$.

N-Methyl-3-oxa-5-hexenylamin



2.30 g (40 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 130°C.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}$ (115.18);

Elementaranalyse: ber.: C 62.57, H 11.38, N 12.16

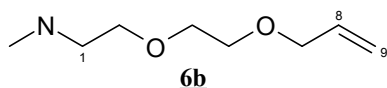
gef.: C 62.43, H 11.30, N 11.98

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3340 (N-H); 3081 (C-H olef.); 2933, 2850, 2792 (C-H aliph.); 1647 (C=C); 1097 (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 1.57 (s, breit, -NH); 2.45 (s, 3H, -CH₃); 2.76 (t, 2H, -CH₂N-); 3.55 (t, 2H, -OCH₂CH₂-); 4.00 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 5.18 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.27 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.91 (ddt, 1H, -CH=CH₂) ppm.

MS (CI, NH₃): m/z (%) = 231 (15) [2M+H⁺]; 116 (100) [M+H⁺].

N-Methyl-3,6-dioxa-8-nonenylamin



3.18 g (40 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 91 °C (10 Torr).

C₈H₁₇O₂N (159.23);

Elementaranalyse: ber.: C 60.35, H 10.76, N 8.80

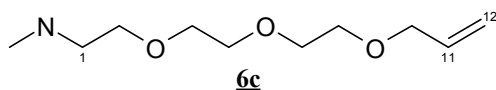
gef.: C 59.57, H 10.49, N 8.55

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3336 (N-H); 3080 (C-H olef.); 2864, 2793 (C-H aliph.); 1647 (C=C); 1108 (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 1.65 (s, breit, 1H, -NH); 2.44 (s, 3H -CH₃); 2.76 (t, 2H, -CH₂N-); 3.57-3.73 (m, 6H, -OCH₂CH₂-); 4.03 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 5.18 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.27 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.92 (ddt, 1H, -CH=CH₂) ppm.

MS (CI, NH₃): m/z (%) = 319 (3) [2M+H⁺]; 160 (100) [M+H⁺].

N-Methyl-3,6,9-trioxa-11-dodecenylamin



6.61 g (65 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 87 °C (0.1 Torr).

C₁₀H₂₁O₃N (203.28);

Elementaranalyse: ber.: C 59.09, H 10.41, N 6.89

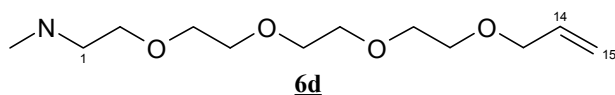
gef.: C 58.98, H 10.31, N 6.85

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3335 (N-H); 3081 (C-H olef.); 2868 (C-H aliph.); 1647 (C=C); 1107 (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 1.61 (s, breit, 1H, -NH); 2.44 (s, 3H -NCH₃); 2.75 (t, 2H, -CH₂N-); 3.57-3.68 (m, 10H, -OCH₂CH₂-); 4.03 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 5.17 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.27 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.92 (ddt, 1H, -CH=CH₂) ppm.

MS (CI, NH₃): m/z (%) = 407 (1) [2M+H⁺]; 204 (100) [M+H⁺].

N-Methyl-3,6,9,12-tetraoxa-14-pentadecenylamin



8.41 g (68 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 102 °C (0.1 Torr).

C₁₂H₂₅O₄N (247.33);

Elementaranalyse: ber.: C 58.27, H 10.18, N 5.66

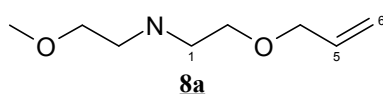
gef.: C 58.21, H 10.12, N 5.48

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3336 (N-H); 3081 (C-H olef.); 2873, 2793 (C-H aliph.); 1668 (N-H); 1647 (C=C); 1107 (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 1.74 (s, breit, 1H, -NH); 2.44 (s, 3H -NCH₃); 2.75 (t, 2H, -CH₂N-); 3.56-3.58 (m, 14H, -OCH₂CH₂-); 4.03 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 5.18 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.27 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.91 (ddt, 1H, -CH=CH₂) ppm.

MS (DCI, NH₃): m/z (%) = 248 (100) [M+H⁺].

N-(3-Oxa-butyl)-3-oxa-5-hexenylamin



6.69 g (84 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 92 °C (10 Torr).

C₈H₁₇O₂N (159.23);

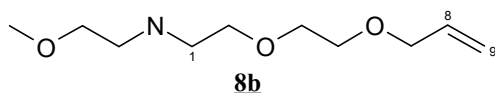
Elementaranalyse: ber.: C 60.35, H 10.76, N 8.80

gef.: C 60.29, H 10.62, N 8.78

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3338 (N-H); 3080 (C-H olef.); 2922, 2878 (C-H aliph.); 1668 (N-H); 1647 (C=C); 1113 (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 1.71 (s, breit, 1H, -NH); 2.78-2.84 (m, 4H, - CH_2N -); 3.36 (s, 3H, - OCH_3); 3.47-3.60 (m, 4H, - OCH_2CH_2 -); 4.01 (ddd, 2H, - $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$); 5.17 (ddt, 1H, - $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_{\text{cis}}$); 5.25 (ddt, 1H, - $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_{\text{trans}}$); 5.92 (ddt, 1H, - CH=CH_2) ppm.

***N*-(3-Oxa-butyl)-3,6-dioxa-8-nonenylamin**



5.59 g (55 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 68 °C (0.1 Torr).

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ (203.28);

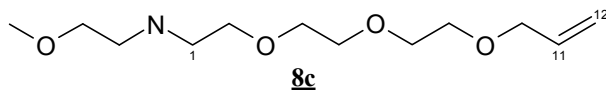
Elementaranalyse: ber.: C 59.09, H 10.41, N 6.89

gef.: C 59.02, H 10.39, N 6.88

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3338 (N-H); 3080 (C-H olef.), 2875 (C-H aliph.); 1684 (N-H); 1648 (C=C); 1117 (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 1.80 (s, breit, 1H, -NH); 2.80-2.85 (m, 4H, - CH_2N -); 3.35 (s, 3H, - OCH_3); 3.50 (t, 2H, - CH_2OCH_3); 3.51-3.63 (m, 6H, - OCH_2CH_2); 4.03 (ddd, 2H, - $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$); 5.18 (ddt, 1H, - $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_{\text{cis}}$); 5.27 (ddt, 1H, - $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_{\text{trans}}$); 5.91 (ddt, 1H, - CH=CH_2) ppm.

***N*-(3-Oxa-butyl)-3,6,9-trioxa-11-dodecenylamin**



9.27 g (75 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 106 °C (0.1 Torr).

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$ (247.33);

Elementaranalyse: ber.: C 58.28, H 10.19, N 5.66

gef.: C 58.27, H 10.16, N 5.66

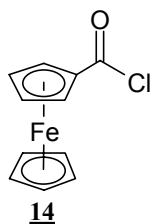
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3335 (N-H); 3081 (C-H olef.); 2873 (C-H aliph.); 1647 (C=C); 1115 (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 1.88 (s, breit, 1H, -NH); 2.78-2.83 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{N}-$); 3.36 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$); 3.50 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 3.52-3.69 (m, 10H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$); 4.02 (ddd, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.18 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$); 5.27 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$); 5.92 (ddt, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

9.2.6 Ferrocencarbonsäurechlorid **14**

Zur Suspension von 2.0 g (8.69 mmol) Ferrocencarbonsäure in 250 ml absolutem CH_2Cl_2 tropft man unter striktem Feuchtigkeitsausschluss (N_2 -Atmosphäre) und Eiskühlung eine Lösung von 7.8 ml (86.9 mmol) Oxalylchlorid in 30 ml absolutem CH_2Cl_2 hinzu.

Die rote Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, anschließend destilliert man das Lösungsmittel und das überschüssige Oxalylchlorid bei Normaldruck ab und trocknet den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Der verbliebene rotbraune Rückstand wird zweimal mit je 75 ml siedendem, absolutem Petrolether 40/60 extrahiert, die Extrakte in ein Schlenkrohr überführt und auf ca. 40 ml eingeeengt. Nach dem Auskristallisieren bei 4 °C erhält man das Ferrocencarbonsäurechlorid als rote Kristalle.



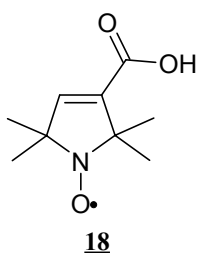
1.86 g (86 %) rote Kristalle. Schmp.: 44-46 °C. Lit.⁷⁴: 49-50 °C.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{OClFe}$ (248.49).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3100 (C-H olef.); 1755 (C=O); 1640 (C=C); 1650, 1240 cm^{-1} .

9.2.7 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl 18

5.46 mmol (1.00 g) 3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl werden in 11 ml Wasser suspendiert. Nach Zugabe von 1.09 g (27.3 mmol) NaOH wird der Ansatz solange auf 130 °C erhitzt bis keine Ammoniakentwicklung mehr zu beobachten ist. (Dauer ca. 12 Stunden) Man lässt die Lösung abkühlen, säuert mit 2 N Salzsäure an, saugt den entstandenen Niederschlag ab und trocknet ihn an der Luft. Nach Umkristallisation aus Toluol erhält man das Produkt als gelbe Kristalle.



720 mg (72 %) gelbe Kristalle. Schmp.: 207-209 °C (Lit⁸¹: 210-211 °C).

C₉H₁₄O₃N (184.21).

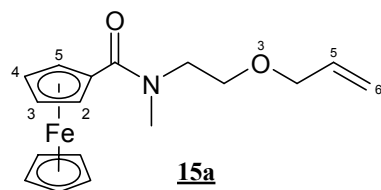
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3452 (O-H); 3092 (C-H olef.); 2982, 2937 (C-H aliph.); 1710 (C=O); 1630 (C=C) cm⁻¹.

9.2.8 N-Alkyl-N-(oligo)ethylenglykolallyl-ferrocencarbonsäureamide 15a-15c, 16a-16c und 17a-17c

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

205 mg (0.825 mmol) Ferrocencarbonsäurechlorid und 125 mg (1.24 mmol, 172 μ l) abs. Triethylamin werden in 2 ml abs. CH₂Cl₂ unter Stickstoffschutz gelöst. Danach tropft man eine Lösung von 0.990 mmol Amin in 1.5 ml abs. CH₂Cl₂ hinzu und rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wird der Ansatz in einen Scheidetrichter überführt und dreimal mit je 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert.

Die organischen Phasen werden mit 30 ml 1 N HCl, NaCl, NaHCO₃ (5 %), NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit Ethylacetat.

N-Methyl-N-(3-oxa-5-hexenyl)-ferrocencarbonsäureamid

221 mg (82 %) orangefarbenes Öl.

C₁₇H₂₁O₂NFe (327.21);

Elementaranalyse: ber.: C 62.40, H 6.47, N 4.28

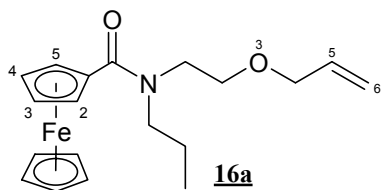
gef.: C 61.31, H 6.51, N 4.28

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3091 (C-H olef.); 2931, 2861 (C-H aliph.); 1614 (C=O); 1493, 1398; 1105 (C-O-C) cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 3.28 (s, breit, 3H, -CH₃); 3.67-3.69 (m, breit, 4H, -NCH₂CH₂O-); 4.02 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 4.22 (s, 5H, C₅H₅Fe-); 4.32 (m, BB'-Teil, 2H, -H_{3,4}); 4.67 (m, AA'-Teil, 2H, -H_{2,5}); 5.19 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.29 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.91 (ddt, 1H, -CH=CH₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 327 (100) [M⁺]; 213 (60) [CpFeC₅H₄CO⁺]; 185 (38) [Cp₂Fe⁺]; 129 (41) [CpC₅H₄CO⁺]; 121 (33) [CpFe⁺]; 41 (12) [CH₂=CH-CH₂⁺].

Cyclovoltammetrie (Pt/Pt/AgCl, CH₃CN / 0.1 M TBAP, c = 10⁻³ M): E_{1/2} = +484 mV, +126 mV gegen Ferrocen.

N-Propyl N-(3-oxa-5-hexenyl)-ferrocencarbonsäureamid

252 mg (86 %) orangefarbenes Öl.

C₁₉H₂₅O₂NFe (355.26);

Elementaranalyse: ber.: C 64.24, H 7.09, N 3.94

gef.: C 62.73, H 6.95, N 3.94

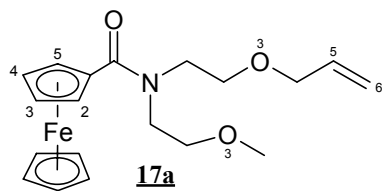
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3093 (C-H olef.); 2963, 2934, 2872 (C-H aliph.); 1614 (C=O); 1474, 1413; 1106 (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 0.93 (t, 3H, $-\text{CH}_3$); 1.65 (tq, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.52 (s, breit, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.66 (ps, breit, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 4.02 (ddd, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.22 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}-$); 4.31 (m, BB'-Teil, 2H, $-\text{H}_{3,4}$); 4.63 (m, AA'-Teil, 2H, $-\text{H}_{2,5}$); 5.21 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$); 5.28 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$); 5.92 (ddt, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 355 (100) $[\text{M}^+]$; 213 (55) $[\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{CO}^+]$; 185 (28) $[\text{Cp}_2\text{Fe}^+]$; 129 (25) $[\text{CpC}_5\text{H}_4\text{CO}^+]$; 121 (17) $[\text{CpFe}^+]$; 41 (7) $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+]$.

Cyclovoltammetrie (Pt/Pt/AgCl, CH_3CN / 0.1 M TBAP, $c = 10^{-3}$ M): $E_{1/2} = +474$ mV, +116 mV gegen Ferrocen.

***N*-(3-Oxa-butyl)-*N*-(3-oxa-5-hexenyl)-ferrocencarbonsäureamid**



251 mg (82 %) orangefarbenes Öl.

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{NFe}$ (371.26);

Elementaranalyse: ber.: C 61.47, H 6.79, N 3.77

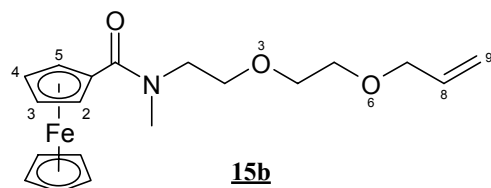
gef.: C 60.15, H 6.67, N 3.76

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3092 (C-H olef.); 2980, 2928, 2873 (C-H aliph.); 1613 (C=O); 1476, 1412; 1107 (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 3.37 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 3.54-3.88 (m, breit, 8H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 4.01 (ddd, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.22 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}-$); 4.31 (m, BB'-Teil, 2H, $-\text{H}_{3,4}$); 4.69 (m, AA'-Teil, 2H, $-\text{H}_{2,5}$); 5.18 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$); 5.28 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$); 5.91 (ddt, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 371 (100) $[\text{M}^+]$; 213 (54) $[\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{CO}^+]$; 185 (26) $[\text{Cp}_2\text{Fe}^+]$; 129 (20) $[\text{CpC}_5\text{H}_4\text{CO}^+]$; 121 (15) $[\text{CpFe}^+]$; 41 (5) $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+]$.

Cyclovoltammetrie (Pt/Pt/AgCl, CH_3CN / 0.1 M TBAP, $c = 10^{-3}$ M): $E_{1/2} = +481$ mV, +126 mV gegen Ferrocen.

N-Methyl-N-(3,6-dioxa-8-nonenyl)-ferrocencarbonsäureamid

260 mg (85 %) orangefarbenes Öl.

C₁₉H₂₅O₃NFe (371.26);

Elementaranalyse: ber.: C 61.47, H 6.79, N 3.77

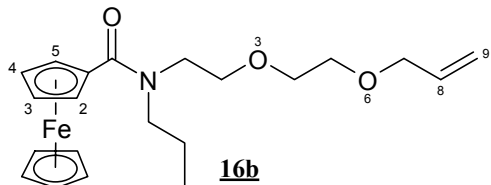
gef.: C 60.30, H 6.78, N 3.77

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3091 (C-H olef.); 2865 (C-H aliph.); 1615 (C=O); 1493, 1398; 1105 (C-O-C) cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 3.27 (s, breit, 3H, -CH₃); 3.59-3.71 (m, breit, 8H, -OCH₂CH₂-); 4.02 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 4.22 (s, 5H, C₅H₅Fe-); 4.31 (m, BB'-Teil, 2H, -H_{3,4}); 4.66 (m, AA'-Teil, 2H, -H_{2,5}); 5.18 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.27 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.91 (ddt, 1H, -CH=CH₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 371 (100) [M⁺]; 213 (42) [CpFeC₅H₄CO⁺]; 185 (25) [Cp₂Fe⁺]; 129 (25) [CpC₅H₄CO⁺]; 121 (5) [CpFe⁺]; 41 (15) [CH₂=CH-CH₂⁺].

Cyclovoltammetrie (Pt/Pt/AgCl, CH₃CN / 0.1 M TBAP, c = 10⁻³ M): E_{1/2} = +463 mV, +107 mV gegen Ferrocen.

N-Propyl N-(3,6-dioxa-8-nonenyl)-ferrocencarbonsäureamid

267 mg (81 %) orangefarbenes Öl.

C₂₁H₂₉O₃NFe (399.31);

Elementaranalyse: ber.: C 63.16, H 7.32, N 3.51

gef.: C 62.05, H 7.22, N 3.50

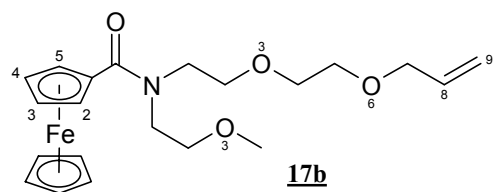
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3093 (C-H olef.); 2961, 2932, 2872 (C-H aliph.); 1614 (C=O); 1473, 1413; 1107 (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 0.92 (t, 3H, $-\text{CH}_3$); 1.66 (tq, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.52-3.69 (m, breit, 10H, $-\text{NCH}_2-$, $-\text{OCH}_2-$); 4.03 (ddd, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.22 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}-$); 4.30 (m, BB'-Teil, 2H, $-\text{H}_{3,4}$); 4.62 (m, AA'-Teil, 2H, $-\text{H}_{2,5}$); 5.18 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$); 5.28 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$); 5.92 (ddt, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 399 (100) $[\text{M}^+]$; 213 (51) $[\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{CO}^+]$; 185 (29) $[\text{Cp}_2\text{Fe}^+]$; 129 (28) $[\text{CpC}_5\text{H}_4\text{CO}^+]$; 121 (25) $[\text{CpFe}^+]$; 41 (13) $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+]$.

Cyclovoltammetrie (Pt/Pt/AgCl, CH_3CN / 0.1 M TBAP, $c = 10^{-3}$ M): $E_{1/2} = +455$ mV, +94 mV gegen Ferrocen.

N-(3-Oxa-butyl)-N-(3,6-dioxa-8-nonenyl)-ferrocencarbonsäureamid



278 mg (81 %) orangefarbenes Öl.

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{NFe}$ (415.31);

Elementaranalyse: ber.: C 60.73, H 7.04, N 3.37

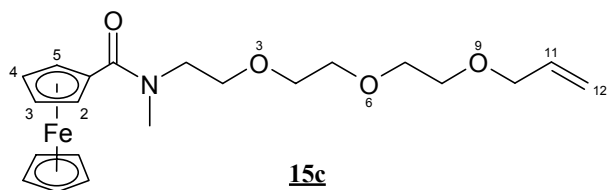
gef.: C 60.22, H 7.14, N 3.39

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3092 (C-H olef.); 2925, 2870 (C-H aliph.); 1613 (C=O); 1476, 1411; 1117 (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 3.37 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 3.57-3.87 (m, breit, 12H, $-\text{NCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 4.02 (ddd, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.22 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}-$); 4.31 (m, BB'-Teil, 2H, $-\text{H}_{3,4}$); 4.69 (m, AA'-Teil, 2H, $-\text{H}_{2,5}$); 5.18 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$); 5.28 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$); 5.91 (ddt, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 415 (100) $[\text{M}^+]$; 213 (58) $[\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{CO}^+]$; 185 (33) $[\text{Cp}_2\text{Fe}^+]$; 129 (26) $[\text{CpC}_5\text{H}_4\text{CO}^+]$; 121 (15) $[\text{CpFe}^+]$; 41 (10) $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+]$.

Cyclovoltammetrie (Pt/Pt/AgCl, CH_3CN / 0.1 M TBAP, $c = 10^{-3}$ M): $E_{1/2} = +474$ mV, +116 mV gegen Ferrocen.

N-Methyl-N-(3,6,9-trioxa-11-dodecenyl)-ferrocencarbonsäureamid

325 mg (92 %) orangefarbenes Öl.

$C_{21}H_{29}O_4NFe$ (415.31);

Elementaranalyse: ber.: C 60.73, H 7.04, N 3.37

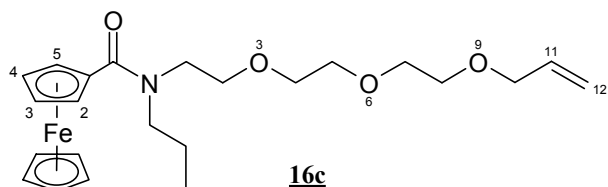
gef.: C 60.07, H 7.16, N 3.26

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3091 (C-H olef.); 2866 (C-H aliph.); 1615 (C=O); 1493, 1398; 1105 (C-O-C) cm^{-1} .

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$ /TMS): δ = 3.27 (s, breit, 3H, $-CH_3$); 3.57-3.79 (m, 12H, $-OCH_2CH_2-$); 4.03 (ddd, 2H, $-CH_2-CH=CH_2$); 4.22 (s, 5H, C_5H_5Fe-); 4.31 (m, BB'-Teil, 2H, $-H_{3,4}$); 4.66 (m, AA'-Teil, 2H, $-H_{2,5}$); 5.21 (ddt, 1H, $-CH_2-CH=CH_{cis}$); 5.28 (ddt, 1H, $-CH_2-CH=CH_{trans}$); 5.91 (ddt, 1H, $-CH=CH_2$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 415 (100) [M^+]; 213 (34) [$CpFeC_5H_4CO^+$]; 185 (24) [Cp_2Fe^+]; 129 (26) [$CpC_5H_4CO^+$]; 121 (16) [$CpFe^+$]; 41 (21) [$CH_2=CH-CH_2^+$].

Cyclovoltammetrie (Pt/Pt/AgCl, CH_3CN / 0.1 M TBAP, $c = 10^{-3}$ M): $E_{1/2} = +475$ mV, +117 mV gegen Ferrocen.

N-Propyl-N-(3,6,9-trioxa-11-dodecenyl)-ferrocencarbonsäureamid

311 mg (85 %) orangefarbenes Öl.

$C_{23}H_{33}O_4NFe$ (443.37);

Elementaranalyse: ber.: C 62.31, H 7.50, N 3.16

gef.: C 61.99, H 7.55, N 3.22

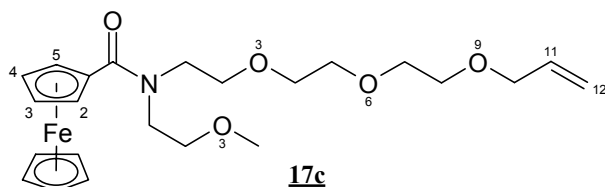
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3092 (C-H olef.); 2959, 2931, 2872 (C-H aliph.); 1614 (C=O); 1473, 1413; 1107 (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 0.92 (t, 3H, $-\text{CH}_3$); 1.65 (tq, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.50-3.69 (m, breit, 14H, $-\text{NCH}_2-$, $-\text{OCH}_2-$); 4.03 (ddd, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.22 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}-$); 4.30 (m, BB'-Teil, 2H, $-\text{H}_{3,4}$); 4.62 (m, AA'-Teil, 2H, $-\text{H}_{2,5}$); 5.18 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$); 5.27 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$); 5.91 (ddt, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 443 (100) $[\text{M}^+]$; 213 (46) $[\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{CO}^+]$; 185 (34) $[\text{Cp}_2\text{Fe}^+]$; 129 (31) $[\text{CpC}_5\text{H}_4\text{CO}^+]$; 121 (27) $[\text{CpFe}^+]$; 41 (27) $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+]$.

Cyclovoltammetrie (Pt/Pt/AgCl, CH_3CN / 0.1 M TBAP, $c = 10^{-3}$ M): $E_{1/2} = +475$ mV, +117 mV gegen Ferrocen.

N-(3-Oxa-butyl)-N-(3,6,9-trioxa-11-dodecenyl)-ferrocencarbonsäureamid



326 mg (86 %) orangefarbenes Öl.

$\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{NFe}$ (459.36);

Elementaranalyse: ber.: C 60.14, H 7.24, N 3.05

gef.: C 59.73, H 7.25, N 3.03

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3092 (C-H olef.); 2870 (C-H aliph.); 1613 (C=O); 1475, 1411; 1117 (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 3.37 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 3.57-3.87 (m, breit, 16H, $-\text{NCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 4.02 (ddd, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.22 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}-$); 4.31 (m, BB'-Teil, 2H, $-\text{H}_{3,4}$); 4.69 (m, AA'-Teil, 2H, $-\text{H}_{2,5}$); 5.18 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$); 5.28 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$); 5.92 (ddt, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 459 (100) $[\text{M}^+]$; 213 (55) $[\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{CO}^+]$; 185 (34) $[\text{Cp}_2\text{Fe}^+]$; 129 (28) $[\text{CpC}_5\text{H}_4\text{CO}^+]$; 121 (17) $[\text{CpFe}^+]$; 41 (12) $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+]$.

Cyclovoltammetrie (Pt/Pt/AgCl, CH_3CN / 0.1 M TBAP, $c = 10^{-3}$ M): $E_{1/2} = +471$ mV, +112 mV gegen Ferrocen.

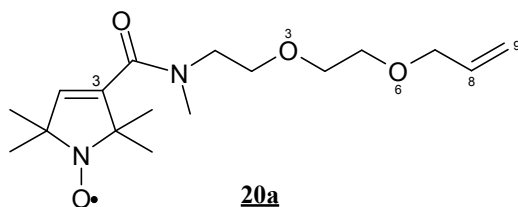
9.2.9 N,N-Dialkyl-2,2,5,5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl-3-carbonsäureamide 20a-20c, 21 und 22

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

92 mg (0.5 mmol) 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl und 14 mg (0.15 mmol) 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) werden in 8 ml abs. CH₂Cl₂ unter Stickstoffschutz gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Danach tropft man eine Lösung von 100 mg (0.52 mmol) EDC in 2 ml abs. CH₂Cl₂ hinzu. Nach 10 Minuten werden 0.51 mmol Amin, gelöst in 2 ml abs. CH₂Cl₂, hinzugegeben und die Mischung 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Der Ansatz wird in einen Scheidetrichter überführt, viermal mit 10 ml 2 N HCl, dreimal mit 10 % NaHCO₃ Lösung und Wasser gewaschen, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit Diethylether.

N-Methyl-*N*-(3,6-dioxa-hexenyl)-2,2,5,5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl-3-carbonsäureamid



114 mg (70 %) gelbes Öl.

C₁₇H₂₉O₄N₂ (325.43);

Elementaranalyse: ber.: C 62.74, H 8.98, N 8.61

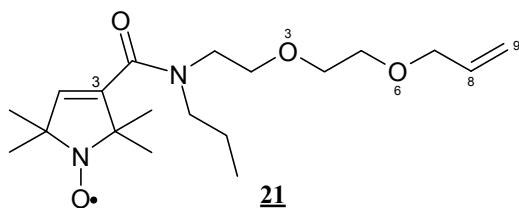
gef.: C 62.19, H 9.02, N 8.57

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3078 (C-H olef.); 2976, 2930, 2865 (C-H aliph.); 1650 (C=O); 1619 (C=C); 1467, 1401; 1120 (C-O-C) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 325 (11) [M⁺]; 311 (29); 295 (36); 167 (58); 152 (55); 136 (53); 109 (92); 67 (43); 41 (100) [CH₂=CH-CH₂⁺].

Cyclovoltammetrie (Pt/Pt/AgCl, CH₃CN / 0.1 M TBAP, c = 10⁻³ M): E_{1/2} = +804 mV, +452 mV gegen Ferrocen.

N-Propyl-N-(3,6-dioxa-hexenyl)-2,2,5,5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl-3-carbonsäureamid



110 mg (62 %) gelbes Öl.

C₁₉H₃₃O₄N₂ (353.48);

Elementaranalyse: ber.: C 64.56, H 9.41, N 7.93

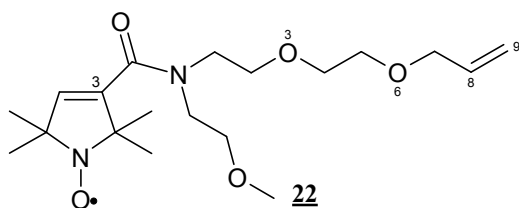
gef.: C 64.10, H 9.40, N 7.95

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3077 (C-H olef.); 2974, 2931, 2873 (C-H aliph.); 1650 (C=O); 1617 (C=C); 1467, 1426; 1115 (C-O-C) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 354 (18) [M⁺]; 339 (41); 323 (51); 238 (32); 195 (26); 167 (63); 109 (75); 67 (40); 41 (100) [CH₂=CH-CH₂⁺].

Cyclovoltammetrie (Pt/Pt/AgCl, CH₃CN / 0.1 M TBAP, c = 10⁻³ M): E_{1/2} = +807 mV, +449 mV gegen Ferrocen.

N-(3-Oxa-butyl)-N-(3,6-dioxa-hexenyl)-2,2,5,5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl-3-carbonsäureamid



105 mg (57 %) gelbes Öl.

C₁₉H₃₃O₅N₂ (369.48);

Elementaranalyse: ber.: C 61.76, H 9.00, N 7.58

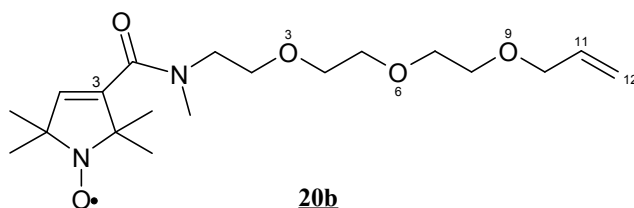
gef.: C 61.28, H 8.94, N 7.61

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3077 (C-H olef.); 2978, 2930, 2867 (C-H aliph.); 1650 (C=O); 1617 (C=C); 1465, 1422; 1118 (C-O-C) cm⁻¹.

MS (DCI, NH₃): m/z (%) = 370 (60) [M+H⁺]; 371 (100) [M+2H⁺]; 741 (60) [2M+H⁺].

Cyclovoltammetrie (Pt/Pt/AgCl, CH₃CN / 0.1 M TBAP, c = 10⁻³ M): E_{1/2} = +821 mV, +463 mV gegen Ferrocen.

N-Methyl-N-(3,6,9-trioxa-dodecenyl)-2,2,5,5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl-3-carbonsäureamid



94.2 mg (51 %) gelbes Öl.

C₁₉H₃₃O₅N₂ (369.48);

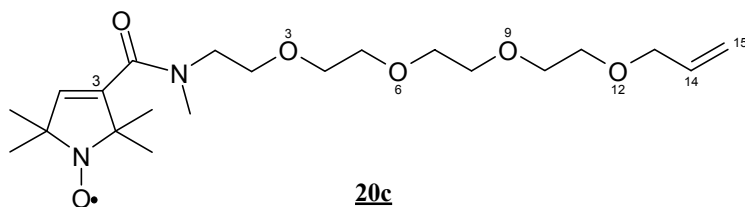
Elementaranalyse: ber.: C 61.76, H 9.00, N 7.58
gef.: C 61.30, H 9.01, N 7.56

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3078 (C-H olef.); 2976, 2930, 2866 (C-H aliph.); 1650 (C=O); 1619 (C=C); 1467, 1401; 1117 (C-O-C) cm⁻¹.

MS (DCI, NH₃): m/z (%) = 387 (95) [M+NH₄⁺]; 371 (56) [M+2H⁺]; 355 (100).

Cyclovoltammetrie (Pt/Pt/AgCl, CH₃CN / 0.1 M TBAP, c = 10⁻³ M): E_{1/2} = +806 mV, +455 mV gegen Ferrocen.

N-Methyl-N-(3,6,9,12-tetraoxa-pentadecenyl)-2,2,5,5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl-3-carbonsäureamid



110 mg (53 %) gelbes Öl.

C₂₁H₃₇O₆N₂ (413.53);

Elementaranalyse: ber.: C 60.99, H 9.02, N 6.77
gef.: C 60.77, H 8.97, N 6.58

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3076 (C-H olef.); 2975, 2929, 2844 (C-H aliph.); 1650 (C=O); 1619 (C=C); 1467, 1401; 1111 (C-O-C) cm^{-1} .

MS (DCI, NH_3): m/z (%) = 431 (18) $[\text{M}+\text{NH}_4^+]$; 415 (56) $[\text{M}+\text{H}^+]$; 399 (100).

Cyclovoltammetrie (Pt/Pt/AgCl, CH_3CN / 0.1 M TBAP, $c = 10^{-3}$ M): $E_{1/2} = +810$ mV, +452 mV gegen Ferrocen.

9.2.10 5-(N,N-Dimethylamino)-N',N'-dialkyl-1-naphtalinsulfonsäureamide 24a, 24b und 25

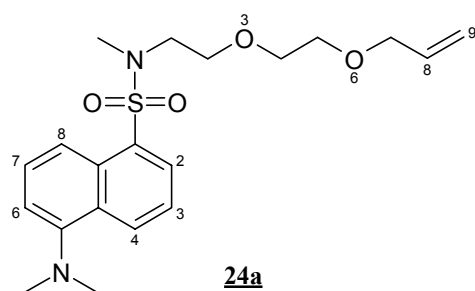
Allgemeine Arbeitsvorschrift:

100 mg (0.37 mmol) Dansylchlorid und 51.1 mg (0.46 mmol, 70 μl) abs. Triethylamin werden in 3 ml abs. DMF gelöst. Nach Zugabe von 0.41 mmol des Amins wird der Ansatz zwei Stunden auf 50°C erhitzt.

Nach dem Abkühlen gibt man 3 ml Wasser hinzu und extrahiert dreimal mit je 10 ml Ethylacetat. Die organische Phase wird 4 mal mit 15 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert.

Das Produkt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60/Diethylether) gereinigt.

5-(N-Dimethylamino)-N'-methyl-N'-(3,6-dioxa-8-nonenyl)-1-naphtalinsulfonsäureamid



118 mg (81 %) hellgrünes Öl.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (392.52);

Elementaranalyse: ber.: C 61.19, H 7.19, N 7.14
gef.: C 61.05, H 7.17, N 7.20

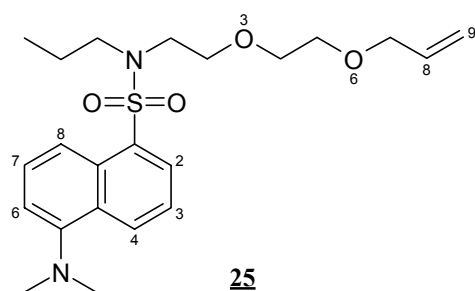
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3079 (C-H olef.); 2977, 2941, 2867, 2789 (C-H aliph.); 1646, 1613 (C=C); 1588, 1573, 1457, 1406, 1325; 1141 (C-O-C); 793 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 2.89 (s, 6H, -N-CH₃); 2.96 (s, 3H, -SO₂N-CH₃); 3.44 (t, 2H, -N-CH₂-); 3.51-3.58 (m, 4H, -OCH₂CH₂O-); 3.65 (t, 2H, -NCH₂CH₂O-); 3.98 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 5.16 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.25 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.92 (ddt, 1H, -CH=CH₂); 7.18 (d, 1H, -H₆); 7.48-7.57 (m, 2H, -H_{3,7}); 8.16 (d, 1H, -H₈); 8.34 (d, 1H, -H₄); 8.53 (d, 1H, -H₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 392 (47) [M^+]; 277 (19); 234 (8); 170 (100); 41 (17) [$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$].

UV/VIS (CHCl_3): λ (lg ϵ) = 340 (3.73); 255 (4.23) nm.

5-(N-Dimethylamino)-N'-propyl-N'-(3,6-dioxa-8-nonenyl)-1-naphtalinsulfonsäureamid



132 mg (85 %) hellgrünes Öl.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (420.57);

Elementaranalyse: ber.: C 62.83, H 7.67, N 6.66

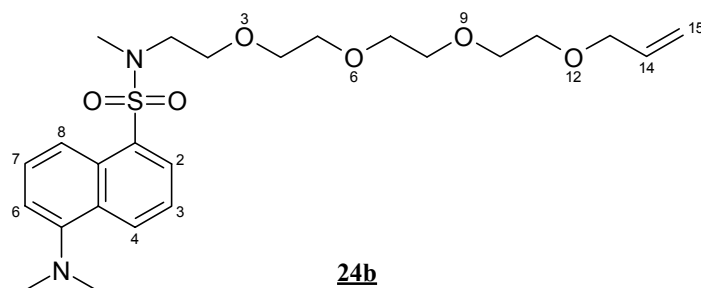
gef.: C 62.47, H 7.64, N 6.65

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080 (C-H olef.); 2939, 2941, 2872, 2789 (C-H aliph.); 1646, 1620 (C=C); 1588, 1573, 1458, 1406, 1324; 1140 (C-O-C); 793 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 0.78 (t, 3H, -CH₃); 1.58 (tq, 2H, -CH₂CH₃); 2.88 (s, 6H, N-CH₃); 3.32 (t, 2H, -N-CH₂-); 3.46-3.57 (m, 8H, -O-CH₂-, -N-CH₂-); 3.99 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 5.17 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.26 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.88 (ddt, 1H, -CH=CH₂); 7.18 (d, 1H, -H₆); 7.46-7.54 (m, 2H, -H_{3,7}); 8.17 (d, 1H, -H₈); 8.31 (d, 1H, -H₄); 8.53 (d, 1H, -H₂) ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ ($\lg \epsilon$) = 341 (3.76); 255 (4.25) nm.

5-(N-Dimethylamino)-N'-methyl-N'-(3,6,9,12-tetraoxa-14-pentadecenyl)-1-naphthalinsulfonsäureamid



148 mg (83 %) hellgrünes Öl.

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$ (480.62);

Elementaranalyse: ber.: C 62.83, H 7.67, N 6.66

gef.: C 62.47, H 7.64, N 6.65

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3079 (C-H olef.); 2940, 2868, 2789 (C-H aliph.); 1650, 1620 (C=C); 1589, 1576, 1457, 1406, 1324; 1141 (C-O-C); 794 cm^{-1} .

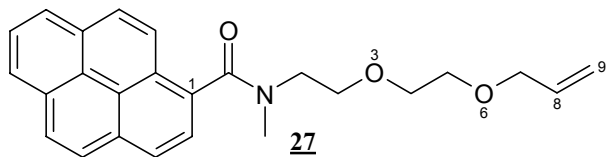
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 2.88 (s, 6H, N- CH_3); 2.95 (s, 3H, -N- CH_3); 3.43 (t, 2H, -N- CH_2 -); 3.54-3.68 (m, 14H, -O- CH_2 -); 4.01 (ddd, 2H, - CH_2 -CH=CH $_2$); 5.17 (ddt, 1H, -CH $_2$ -CH=CH $_{\text{cis}}$); 5.26 (ddt, 1H, -CH $_2$ -CH=CH $_{\text{trans}}$); 5.91 (ddt, 1H, -CH=CH $_2$); 7.18 (d, 1H, -H $_6$); 7.47-7.54 (m, 2H, -H $_{3,7}$); 8.16 (d, 1H, -H $_8$); 8.34 (d, 1H, -H $_4$); 8.53 (d, 1H, -H $_2$) ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ ($\lg \epsilon$) = 340 (3.83); 256 (4.33) nm.

9.2.11 N-Methyl-N-(3,6-dioxa-8-nonenyl)-1-pyrenecarbonsäureamid 27

245 mg (1 mmol) 1-Pyrenecarbonsäure und 36 mg (0.3 mmol) 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) werden in 5 ml abs. DMF vorgelegt. Zuerst wird eine Lösung von 210 mg EDC in 10 ml DMF / 1 ml CH_2Cl_2 unter Eiskühlung hinzuge tropft, danach 175 mg (1.1 mmol) N-Methyl-3,6-dioxa-8-nonenylamin, gelöst in 2 ml abs. DMF. Nach 48 stündigem Rühren bei Raumtemperatur gibt man 17 ml Wasser hinzu, extrahiert dreimal mit 30 ml Ethylacetat, wäscht die vereinigten Extrakte je dreimal mit 2 N HCl,

10 % NaHCO₃ und Wasser. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit CH₂Cl₂ / Methanol (20:1).



110 mg (28 %) braunes, zähes Öl.

C₂₅H₂₅O₃N (387.49);

Elementaranalyse: ber.: C 77.66, H 6.50, N 3.61

gef.: C 76.77, H 6.50, N 3.65

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3044 (C-H olef.); 2911, 2865 (C-H aliph.); 1632 (C=O); 1401, 1406; 1117, 1081 (C-O-C); 851 cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 2.90 (s, 3H, N-CH₃); 3.32-3.99 (m, 8H, -O-CH₂CH₂-); 4.07 (ddd, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 5.18 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{cis}); 5.29 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH_{trans}); 5.91 (ddt, 1H, -CH=CH₂); 7.94-8.24 (m, 9H, arom. H) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 387 (15) [M⁺]; 259 (39) [ArCONHCH₃⁺]; 229 (100) [ArCO⁺]; 201 (60) [Ar⁺]; 41 (10) [CH₂=CH-CH₂⁺].

9.2.12 Allgemeine Versuchsvorschrift für die Hydrosilylierungsreaktion

Die verschiedenen Redoxspacer bzw. der Fluoreszenzfarbstoff, die Füllgruppen, der Vernetzer und das H-Siloxan werden unter striktem Feuchtigkeitsausschluss in den in den Tabellen angegebenen Molverhältnissen in absolutem Toluol gelöst, mit der 1 %igen Lösung des Pt(II) Katalysators „VP 1509“ in Methylisobutylketon versetzt und 8 h bei 80 °C unter Stickstoffatmosphäre gerührt.

Ferrocensubstituierte Siloxane

Polymer	<u>1</u>	Redoxarm	Füllgruppen	<u>12b</u>	<u>28</u>	LSM / ml
$M_{Polymer}$	mg / μ mol	mg / μ mol	mg / μ mol	μ l / μ mol	mg / μ mol	μ l KAT
<u>29</u>		<u>17b</u>				THF / 3
8003	42 / 10	38 / 100	-	-	-	20
<u>30</u>		<u>15b</u>				THF / 2
7563	15 / 4	14 / 40	-	-	-	10
<u>31</u>		<u>15c</u>				Tol. / 2.5
8096	75 / 20	83 / 200	-	2 / 10	-	30
<u>32</u>		<u>15c</u>	<u>11</u>			THF / 2.5
9597	75 / 20	83 / 200	32 / 1000	2 / 10	-	30

PROXYL-substituierte Siloxane

Polymer	<u>1</u>	Redoxarm	Füllgruppen	<u>12b</u>	<u>28</u>	ml Toluol
$M_{Polymer}$	mg / μ mol	mg / μ mol	mg / μ mol	μ l / μ mol	mg / μ mol	μ l KAT
<u>33</u>		<u>20a</u>	<u>11</u>			1.25
8915	23 / 6	20 / 60	10 / 300	0.2 / 1.5	1 / 6	25
<u>34</u>		<u>20a</u>	<u>11</u>			1.25
8869	23 / 6	20 / 60	10 / 300	-	1 / 6	25
<u>35</u>		<u>20b</u>	<u>11</u>			2.5
9565	47 / 12.5	45 / 122	10 / 300	1 / 6	4 / 25	30
<u>36</u>		<u>21</u>	<u>9b</u>			
10608	23 / 6	22 / 60	14 / 90	0.5 / 3	-	4
			<u>11</u>			25
			5 / 150			
<u>37</u>		<u>20c</u>	<u>9a</u>			5
13793	78 / 20	83 / 200	116 / 1000	-	-	70
<u>38</u>		<u>20c</u>	<u>9a</u>			2.5
14166	39 / 10	41 / 100	58 / 500	4 / 20	-	35
<u>39</u>		<u>20c</u>	<u>9b</u>			2.5
	39 / 10			-	-	

15996		41 / 100	80 / 500			35
<u>40</u>	78 / 20	<u>20a</u>	<u>9a</u>			2.5
12912		65 / 200	116 / 1000	-	-	70
<u>41</u>	39 / 10	<u>21</u>	<u>9a</u>			
12393		35 / 100	26 / 225	-	-	1.5
			<u>10</u>			35
			19 / 225			
<u>42</u>	39 / 10	<u>20c</u>	<u>9b</u>			1.5
16077		41 / 100	80 / 500	-	1 / 5	35
<u>43</u>	39 / 10	<u>20c</u>	<u>9b</u>			2.0
16089		41 / 100	80 / 500	1 / 5	-	35
<u>44</u>	39 / 10	<u>21</u>	<u>10</u>			2.0
11593		35 / 100	42 / 500	-	-	35

Fluoreszierende Siloxane

Polymer	<u>1</u>	Redoxarm	Füllgruppen	<u>12b</u>	<u>28</u>	ml Toluol
M_{Polymer}	mg / μmol	mg / μmol	mg / μmol	μl / μmol	mg / μmol	μl KAT
<u>45</u>	39 / 10	<u>24b</u>	<u>9b</u>			2.5
16667		48 / 100	80 / 500	-	-	35
<u>46</u>	23 / 6	<u>24a</u>	<u>11</u>			2
7635		24 / 60	10 / 300	0.6 / 3	-	30
<u>47</u>	68 / 18	<u>24a</u>	<u>11</u>			2.5
9470		72 / 180	29 / 900	2 / 9	-	30

9.2.13 Vorschrift zur Reduktion der PROXYL-Siloxane

Zu 1.25 μmol PROXYL-Polymer (entsprechendes Volumen der $4 \cdot 10^{-4}$ M Lösung in CH_2Cl_2 /Toluol zur Elektrodenbeschichtung) gibt man 3 ml Wasser und 5.2 mg (62 μmol) NaHCO_3 . Nach portionsweiser Zugabe von 8.7 mg (50 μmol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ rührt man den Ansatz noch 5 Stunden kräftig weiter. Die Lösung wird in einen Scheidetrichter überführt, die organische Phase abtrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und

über MgSO_4 getrocknet. Das CH_2Cl_2 wird abgezogen, DMSO-d_6 hinzugegeben und anschließend das Toluol im Vakuum entfernt.

9.3 XPS-Oberflächenanalysen

Glassy Carbon Platte, poliert (Tab. 6, Abschnitt 3.1.1)

Element, $C_{\text{Element}} (I_{\text{Peak}} [\text{eV/s}], S_{\text{Element}}) = \text{C}(1s), 71.55 (1005031, 58.185); \text{O}(1s), 25.22 (831075, 136.496); \text{Si}(2p), 0.20 (2790, 56.645); \text{N}(1s), 2.56 (57222, 92.694); \text{Cl}(2p), 0.09 (3474, 152.577); \text{Na}(1s), 0.10 (4767, 206.665); \text{S}(2p), 0.28 (7706, 113.648) \%$.

Glassy Carbon Platte, poliert, elektrochemisch oxidiert (Tab. 6, Abschnitt 3.1.1)

Element, $C_{\text{Element}} (I_{\text{Peak}} [\text{eV/s}], S_{\text{Element}}) = \text{C}(1s), 84.45 (1098949, 58.185); \text{O}(1s), 12.94 (395119, 136.496); \text{Si}(2p), 0.40 (5059, 56.645); \text{N}(1s), 0.86 (17897, 92.694); \text{Ca}(2p), 0.04 (2809, 318.775); \text{Al}(2p), 0.65 (5636, 38.720); \text{Cl}(2p), 0.20 (6878, 152.577); \text{F}(1s), 0.09 (3691, 186.694) \text{S}(2p), 0.36 (9245, 113.648) \%$.

Glassy Carbon Platte, poliert, derivatisiert mit Trichlorallylsilan (Tab. 8, Abschnitt 3.4.1)

Element, $C_{\text{Element}} (I_{\text{Peak}} [\text{eV/s}], S_{\text{Element}}) = \text{C}(1s), 50.14 (715082, 58.185); \text{O}(1s), 32.92 (1101429, 136.496); \text{Si}(2p), 13.76 (191089, 56.645); \text{N}(1s), 0.42 (9560, 92.694); \text{Al}(2p), 0.19 (1847, 38.720); \text{Cl}(2p), 1.98 (73963, 152.577); \text{F}(1s), 0.55 (25105, 186.694); \text{Sn}(3d5), 0.03 (6469, 788.720) \%$.

Glassy Carbon Platte, poliert, elektrochemisch oxidiert, derivatisiert mit Trichlorallylsilan (Tab. 8, Abschnitt 3.4.1)

Element, $C_{\text{Element}} (I_{\text{Peak}} [\text{eV/s}], S_{\text{Element}}) = \text{C}(1s), 40.20 (555276, 58.185); \text{O}(1s), 39.07 (1266010, 136.496); \text{Si}(2p), 17.65 (237382, 56.645); \text{N}(1s), 0.35 (7710, 92.694); \text{Ca}(2p), 0.05 (3667, 318.775); \text{Cl}(2p), 2.42 (87808, 152.577); \text{F}(1s), 0.25 (11232, 186.694) \%$.

Unbehandelter Graphitfilz GFD-2, (Tab. 7, Abschnitt 3.3.1)

Element, $C_{\text{Element}} (I_{\text{Peak}} [\text{eV/s}], S_{\text{Element}}) = \text{C}(1s), 86.50 (172222, 58.185); \text{O}(1s), 10.75 (50188, 136.496); \text{Si}(2p), 0.76 (1474, 56.645); \text{N}(1s), 0.76 (2424, 92.694); \text{Ca}(2p), 0.60 (6590, 318.775); \text{S}(2p), 0.42 (1634, 113.648); \text{Na}(1s), 0.17 (1230, 206.665); \text{Zn}(2p3), 0.03 (408, 452.144) \%$.

Graphitfilz, 7 h konz. HNO₃ (Tab. 7, Abschnitt 3.3.1)

Element, $C_{Element}$ (I_{Peak} [eV/s], $S_{Element}$) = C(1s), 94.99 (227494, 58.185); O(1s), 4.20 (23585, 136.496); Si(2p), 0.36 (830, 56.645); N(1s), 0.25 (970, 92.694); Na(1s), 0.15 (1305, 206.665); Cl(2p), 0.05 (297, 152.577) %.

Graphitfilz, 7 h HNO₃, derivatisiert mit Trichlorallylsilan (Tab. 9, Abschnitt 3.4.1)

Element, $C_{Element}$ (I_{Peak} [eV/s], $S_{Element}$) = C(1s), 80.10 (226871, 58.185); O(1s), 14.89 (98945, 136.496); Si(2p), 3.22 (8892, 56.645); N(1s), 0.42 (1875, 92.694); Ca(2p), 0.42 (6575, 318.775); Al(2p), 0.27 (515, 38.720); Cl(2p), 0.25 (1858, 152.577); Na(1s), 0.24 (2395, 206.665); Zn(2p₃), 0.13 (2802, 452.144) Cu(2p), 0.03 (1104, 742.060); S(2s), 0.02 (92, 78.840) %.

Polymerbeschichtete Filzelektrode nach der Elektrolyse (Tab. 30, Kapitel 7.3.1)

Element, $C_{Element}$ (I_{Peak} [eV/s], $S_{Element}$) = C(1s), 72.08 (145426, 58.185); O(1s), 20.63 (97658, 136.496); Si(2s), 6.80 (15114, 64.105); N(1s), 0.49 (1575, 92.694) %.

9.4 Elektrochemische Versuche

9.4.1 Chemikalien

Sämtliche Reinigungsschritte werden unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt und die gereinigten Chemikalien unter Schutzgas aufbewahrt.

Acetonitril CH₃CN

Acetonitril (Baker oder Fluka, HPLC Qualität) wird ohne weitere Reinigung im Potentialbereich von 0 V bis +1.8 V eingesetzt. Für die cyclovoltammetrischen Messungen der Substanzen (Potentialbereich von -2.1 V bis +2.2 V) wurde absolutes Acetonitril von Fluka verwendet.

Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP)

Das Leitsalz wird dreimal aus Wasser/Ethanol (1:1) umkristallisiert und bei 50 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Natriumperchlorat NaClO_4

Natriumperchlorat-Monohydrat (Fluka) wird in der Trockenpistole bei 80 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Wässrige Carbonatpuffer Lösung

0.1 M Carbonatpuffer¹⁴⁴ pH = 9: 1.06 g/l Na_2CO_3 , 7.56 g/l NaHCO_3 .

pH = 10: 3.36 g/l Na_2CO_3 , 4.24 g/l NaHCO_3 .

0.1 M NaClO_4 , 12.20 g/l

Wässrige Phosphatpuffer Lösung

0.1 M Phosphatpuffer¹⁴⁴ pH = 7: 5.38 g/l $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 16.36 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

pH = 8: 0.73 g/l $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 35.38 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

0.1 M NaClO_4 , 12.20 g/l

 H_2O / THF (2:1) Phosphatpuffer - und H_2O / Aceton (3:1) Phosphatpuffer-Lösung

0.1 M Phosphatpuffer pH = 7: 5.38 g/l $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 16.36 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

0.1 M NaClO_4 , 12.20 g/l.

Herstellung:

Die Salze werden zuerst im Wasser gelöst, dann gibt man unter kräftigem Rühren langsam das organische Lösungsmittel hinzu. (Lösungsmittelvolumina: 666 ml dest. H_2O / 333 ml THF bzw. 750 ml dest. H_2O / 250 ml Aceton).

9.4.2 Geräte und Software

Die CV-Messungen wurden mit einem digitalgesteuerten Potentiostaten PAR 273 der EG&G Princeton Appl. Res. GmbH mit zugehöriger Software Modell 270 durchgeführt. Für Elektrolysen wurde der analoge Potentiostat PAR 362, ebenfalls von EG&G Princeton Appl. Res. GmbH, verwendet. Zur Messwerterfassung und Steuerung diente die Messkarte PC20 (16-Bit ISA Bus PC Steckkarte) von BMC Systeme GmbH, sowie die mit Turbo Pascal entwickelte Software „E-Kat“, Version 1.4.

Zellen für cyclovoltammetrische Untersuchungen

Für die cyclovoltammetrischen Untersuchungen (Bestimmung der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ und der Oxidationspotentiale E_{ox}) wurden mikro-Glaszellen mit durchbohrten Teflondeckeln verwendet. Das Gaseinleitungsrohr und die Elektroden wurden durch Bohrungen eingeführt.

Abmessungen der Zellen:

Ø 3cm, Höhe 3.5 cm	(Glassy Carbon Arbeitselektrode)
Ø 2cm, Höhe 4.0 cm	(Pt Arbeitselektrode)

Als Gegenelektrode diente bei allen Messungen ein Platinblech, als Referenzelektrode eine Ag/AgCl Elektrode.

Elektrolysezellen

Für die Elektrolysen wurden ungeteilte Becherzellen (**Z1**, **Z2**) mit unterschiedlichen Volumina, ein Polyethylenzylinder mit eingeklebter Nafion Membran 417 (**Z3**) sowie eine geteilte Zelle vom H-Typ mit Glasfritten (**Z4**) verwendet. Die Zellen sind im Abschnitt 7.1 abgebildet.

9.4.3 Herstellung der Arbeitselektroden

Glassy Carbon Scheibenelektrode Ø 7 mm

Die Beschichtung erfolgt mittels der „spin-coating“ Technik. Dabei wird die Elektrode vertikal in den Laborrührmotor (IKA, Typ RM 18) eingespannt, so dass die Oberfläche durch Auftropfen von jeweils 10 µl der Polymerlösung (10^{-3} M) beschichtet werden kann. Die Elektrode lässt man beim Auftragen mit 100 U/min rotieren, dann wird die Drehzahl innerhalb von etwa 30 s auf 2000 U/min erhöht. Dabei achtet man darauf, dass die Oberfläche immer gleichmäßig mit Lösungsmittel benetzt ist und regelt die Drehzahl entsprechend. Nach nochmaligem Auftragen wird die Beschichtung im Stickstoffstrom 30 Minuten getrocknet.

Graphitfilzelektroden

Die in dieser Arbeit verwendeten Graphitfilze „GFD 2“ und „KFD 2“ wurden von der SIGRI Grate Lakes Carbon GmbH, Meitingen bezogen. Vor der Beschichtung wird das auf $1.0 \times 1.0 \times 0.2 \text{ cm}^3$ bzw. $1.58 \times 1.58 \times 0.2 \text{ cm}^2$ geschnittenen Material durch eintauchen in konz. HNO_3 , anschließendes gründliches Waschen mit dest. Wasser, Aceton und Methylenchlorid gereinigt. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum werden die Elektroden zur Beschichtung auf eine Spritzennadel gesteckt und durch Eintauchen in die Polymerlösung beschichtet. Nach dem Herausnehmen (keine Lösung abstreifen) werden sie stehend im Exsikkator zunächst 12 Stunden bei Normaldruck, (Druckausgleich durch nachgeschaltetes Quecksilberventil, P_2O_5 Trockenmittel) danach mindestens drei Stunden im Vakuum getrocknet. Der beschichtete Filz wird zur Kontaktierung auf eine Platin-Stiftelektrode aufgesteckt.

9.4.4 Herstellung der Referenzelektrode

Ein polierter, entfetteter Ag-Draht ($\varnothing 1 \text{ mm}$) wird 3-4 cm tief in 2 N HCl getaucht und 10 min galvanostatisch (1 mA) mit AgCl beschichtet. (Pt-Netz als Gegenelektrode) Danach wird die Polung der Elektroden für 10 min vertauscht, wobei sich das AgCl wieder auflöst. Nach erneutem Polwechsel wird nochmals 10 min galvanisiert.

Der Draht wird daraufhin in ein dünnes Glasröhrchen gesteckt, das einseitig mit einem Vycor-Glasstopfen verschlossen ist. Dieser wurde zuvor mit einem Teflonschrumpfschlauch befestigt und dient als Diaphragma. Nach dem Einfüllen der 0.1 M wässrigen KCl Lösung verschließt man die Referenzelektrode durch Einschieben eines Silikon-schlauches zwischen Draht und Glasröhrchen und Aufstecken einer durchbohrten Kunststoffkappe.

9.4.5 Katalytische Effizienz beschichteter Siloxan-Filzelektroden in Gegenwart verschiedener Alkohole

Die Elektrodengröße betrug bei allen Messungen $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$. In Acetonitril wurde Lutidin in 2.5facher Substratkonzentration als Base verwendet, in den wässrigen Elektrolyten betragen die Puffersalzkonzentrationen 0.1 mol/l. Zu Beginn des Experiments wurde die Elektrode zuerst ohne Substrat cyclovoltammetrisch untersucht

(20 mV/s Vorschub, Ag/AgCl Referenz, Pt-Blech als Gegenelektrode, Zelle **Z1**). I_{PROXYL} entspricht der gefundenen anodischen Peakhöhe, n_{PROXYL} wurde aus der Integration des Peaks ermittelt. Nach Zugabe des Substrats in entsprechender Konzentration (5, 10, 20 mM) wird der Elektrolyt mindestens 3 Minuten kräftig gerührt um eine gleichmäßige Verteilung zu erreichen. Erneute Messung eines Cyclovoltammogramms in ruhender Lösung liefert den Katalysestrom I_{KAT} .

9.4.6 Präparative Elektrolysen

Aufarbeitung der Elektrolysen mit Acetonitril

Der Elektrolyt wird in einen Schliffkolben überführt und das Lösungsmittel vollständig abgezogen. Der Rückstand mit Diethylether aufgenommen, im Scheidetrichter nacheinander mit 1 N Salzsäure und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert.

Aufarbeitung der wässrigen Elektrolyte

Der Elektrolyt wird in einen Scheidetrichter überführt und fünfmal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert.

Elektrolyse **E1**

Substrat: **3,4-Dimethoxybenzylalkohol**, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ (168.19); Produkt: **3,4-Dimethoxybenzaldehyd**, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ (166.17).

Produktanalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 3.88, 3.90 (2s, 6H, 3.10, - OCH_3); 3.95, 3.97 (2s, 6H, 12.81, - OCH_3); 4.63 (s, 2H, 1.00, - CH_2OH); 6.82-6.96 (m, 3H, 1.55, $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}_2\text{OH}$); 6.99 (d, 1H, 2.12, $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CHO}$); 7.45 (m, 2H, 4.42, $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CHO}$); 9.86 (s, 1H, 2.09, - CHO) ppm.

Elektrolyse **E2**

Substrat: **4-Methoxybenzylalkohol**, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ (138.17); Produkt: **4-Methoxybenzaldehyd** $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (136.15).

Produktanalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 1.64 (bs, 1H, 1.00, - OH); 3.81 (s, 3H, 3.10, - OCH_3); 3.89 (s, 3H, 20.75, - OCH_3); 4.62 (s, 2H, 2.01, - CH_2OH); 6.91 (d, 2H, 2.04, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH}$); 7.01 (d, 2H, 13.87, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$); 7.29 (d, 2H, 2.02, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$

CH₂OH); 7.84 (d, 2H, 13.92, C₆H₅-CHO); 9.89 (s, 1H, 6.92, -CHO) ppm.

Elektrolyse E3

Substrat: *4-Methoxybenzylalkohol* C₈H₁₀O₂ (138.17); Produkt: *4-Methoxybenzaldehyd* C₈H₈O₂ (136.15).

Produktanalyse: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 1.26 (bs, 1H, 1.05, -OH); 3.81 (s, 3H, 1.59, -OCH₃); 3.89 (s, 3H, 22.98, -OCH₃); 4.63 (s, 2H, 1.00, -CH₂OH); 6.90 (d, 2H, 1.02, C₆H₅-CH₂OH); 7.00 (d, 2H, 14.74, C₆H₅-CHO); 7.30 (d, 2H, 1.02, C₆H₅-CH₂OH); 7.84 (d, 2H, 14.92, C₆H₅-CHO); 9.89 (s, 1H, 7.15, -CHO) ppm.

Elektrolyse E4

Substrat: *3-Methoxybenzylalkohol*, C₈H₁₀O₂ (138.17); Produkt: *3-Methoxybenzaldehyd*, C₈H₈O₂ (136.15).

Produktanalyse: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 1.71 (s, 1H, -OH, 1.00); 3.81 (s, 3H, 3.11, -OCH₃); 3.87 (s, 3H, 18.53, -OCH₃); 4.68 (s, 2H, 2.06, -CH₂OH); 6.84, 6.94, 7.27 (m, m, m, 1H, 1.00, 2H, 2.01, 1H, 1.01, C₆H₄-CH₂OH); 7.14-7.22, 7.37-7.50 (m, m, 1H, 6.00, 3H, 18.05, C₆H₄-CHO); 9.98 (s, 1H, 5.88, -CHO) ppm.

Elektrolyse E5

Substrat: *Piperonylalkohol*, C₈H₈O₃ (152.15); Produkt: *Piperonylaldehyd*, C₈H₆O₃ (150.13).

Produktanalyse: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 4.59 (s, 2H, 1.10, -CH₂OH); 5.96 (s, 2H, 1.22, -OCH₂O-); 6.08 (s, 2H, 2.15, -OCH₂O-); 6.80, 6.88 (m, 3H, C₆H₃-CH₂OH); 6.94, 7.34, 7.42 (d, d, dd, 3H, C₆H₃-CHO); 9.81 (s, 1H, 1.00, -CHO) ppm.

Elektrolyse E6

Substrat: *Piperonylalkohol*, C₈H₈O₃ (152.15); Produkt: *Piperonylaldehyd*, C₈H₆O₃ (150.13).

Produktanalyse: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 4.58 (s, 2H, 1.03, -CH₂OH); 5.95 (s, 2H, 1.00, -OCH₂O-); 6.08 (s, 2H, 47.51, -OCH₂O-); 6.80, 6.88 (m, 3H, C₆H₃-CH₂OH); 6.93, 7.34, 7.42 (d, d, dd, 3H, C₆H₃-CHO); 9.81 (s, 1H, 21.99, -CHO) ppm.

Elektrolyse E7

Substrat: *4-Methylbenzylalkohol*, C₈H₁₀O (122.16); Produkt: *4-Methylbenzaldehyd*, C₈H₈O (120.14).

Produktanalyse: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 2.35 (s, 3H, 1.51, -CH₃); 2.44

(s, 3H, 7.00, $-\text{CH}_3$); 4.65 (s, 2H, 1.00, $-\text{CH}_2\text{OH}$); 7.17 (d, 2H, 1.00, BB' -OH); 7.26 (d, 2H, 1.01, AA' -OH); 7.33 (d, 2H, 4.35, BB' -CHO); 7.78 (d, 2H, 4.33, AA' -CHO); 9.96 (s, 1H, 2.17, $-\text{CHO}$) ppm.

Elektrolyse E8

Substrat: **Benzylalkohol**, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ (108.14); Produkt: **Benzaldehyd**, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ (106.12).

Produktanalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 1.80 (bs, 1H, 1.40, $-\text{OH}$); 4.69 (s, 2H, 2.68, $-\text{CH}_2\text{OH}$); 7.23-7.40 (m, 5H, 5.63, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH}$); 7.49-7.68 (m, 3H, 3.32, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$); 7.85-7.93 (dd, 2H, 2.21, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$); 10.02 (s, 1H, 1.00, $-\text{CHO}$) ppm.

Elektrolyse E9

Substrat: **4,4'-Dimethoxybenzhydrol**, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (244.29); Produkt: **4,4'-Dimethoxybenzophenon**, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (242.28).

Produktanalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 1.26 (bs, 1H, 1.05, $-\text{OH}$); 3.78 (s, 6H, 6.26, $-\text{OCH}_3$ Edukt); 3.88 (s, 6H, 5.16, $-\text{OCH}_3$ Produkt); 5.28 (s, 1H, 1.00, $-\text{CH-OH}$); 6.84 (d, 4H, 4.16, BB' -Edukt); 6.96 (d, 4H, 3.21, BB' -Produkt); 7.25 (d, 4H, 4.47, AA' -Edukt); 7.79 (d, 4H, 3.11, AA' -Produkt) ppm.

Elektrolyse E10

Substrat: **4,4'-Dimethoxybenzhydrol**, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (244.29); Produkt: **4,4'-Dimethoxybenzophenon**, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (242.28).

Produktanalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 1.26 (bs, 1H, 1.05, $-\text{OH}$); 3.78 (s, 6H, 6.02, $-\text{OCH}_3$ Edukt); 3.88 (s, 6H, 12.79, $-\text{OCH}_3$ Produkt); 5.28 (s, 1H, 1.00, $-\text{CH-OH}$); 6.84 (d, 4H, 4.08, BB' -Edukt); 6.96 (d, 4H, 8.55, BB' -Produkt); 7.25 (d, 4H, 4.35, AA' -Edukt); 7.79 (d, 4H, 8.57, AA' -Produkt) ppm.

Elektrolyse E11

Substrat: **1,3-Benzoldimethanol**, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ (138.17); Produkte: **3-Hydroxymethylbenzaldehyd**, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (136.15), **1,3-Benzoldimethanal**, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$ (134.13).

Produktanalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 4.69 (s, 4H, 4.55, $-\text{CH}_2\text{OH}$, Edukt); 4.79 (s, 2H, 9.92, $-\text{CH}_2\text{OH}$, A); 7.24-7.91 (m), 8.16 (dd, 2H, 2.13); 8.38 (d, 1H, 1.00) arom. H; 10.01 (s, 1H, 4.98, $-\text{CHO}$, A); 10.11 (s, 2H, 1.97, $-\text{CHO}$, B) ppm.

Elektrolyse E12

Substrat: **rac-1-Phenyl-1,2-ethandiol**, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ (138.17).

Produktanalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 2.71$ (bs, 2H, $-\text{OH}$); 3.71 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$); 4.78 (dd, 1H, $-\text{CH-OH}$); 7.26-7.39 (m, 5H, C_6H_5 -) ppm.

Elektrolyse E13

Substrat: *3-Methyl-2-cyclopenten-1-ol*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ (98.15); Produkt: *3-Methyl-2-cyclopenten-1-on*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ (96.13).

Produktanalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 1.78$ (m, 3H, $-\text{CH}_3$ Edukt); 2.14 (s, 3H, 13.30, 14.39 $-\text{CH}_3$, Produkt); 2.42, 2.60 (2m, 4H, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2$ -, 19.21, Produkt); 4.82 (bs, 1H, 1.00, $-\text{CHOH}$); 5.46 (bs, 1H, 1.01, $=\text{CH}$ -, Edukt); 5.95 (s, 1H, 4.75, $=\text{CH}$ -, Produkt) ppm.

Elektrolyse E14

Substrat: *4-Methyl-3-penten-2-ol*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ (98.15); Produkt: *4-Methyl-3-penten-2-on*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ (96.13).

Produktanalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 1.23$ (d, 3H, 15.92, $-\text{CHCH}_3$); 1.44 (bs, 1H, 5.00, $-\text{OH}$); 1.69, 1.71 (2d, 6H, 30.45, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, Edukt); 1.88 (s, 3H, 3.00, $-\text{COCH}_3$); 2.13, 2.16 (2d, 6H, 6.00, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, Produkt); 4.55 (dq, 1H, 5.00, $-\text{CHOH}$); 5.20 (m, 1H, 5.00, $=\text{CH-CH}$); 6.09 (s, 1H, 1.00, $=\text{CHCO}$ -) ppm.

Elektrolyse E16

Substrat: *Geraniol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (154.25); Produkt: *Geranial*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.23).

Produktanalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 1.50 - 2.29$ (m); 4.16 (d, 2H, 2.69, $-\text{CH}_2\text{OH}$); 5.08 (m, 2H, $=\text{CH}$ - Edukt, Produkt); 5.44 (m, 1H, 1.35, $=\text{CH}$ - Edukt); 5.90 (m, 1H, 1.02, $=\text{CHCHO}$); 9.98, 10.02 (2d, 1H, 1.00, $-\text{CHO}$, cis, trans) ppm.

Elektrolyse E17

Substrat: *3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ (112.17); Produkt: *3-Methyl-2-cyclohexen-1-on*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.15).

Produktanalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 1.94$ -2.06 (m, 5H, $-\text{CH}_3$, $=\text{CCH}_2$ -); 2.26-2.37 (m, 4H, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2$ -); 5.89 (s, 1H, $=\text{CH}$ -) ppm.

Elektrolyse E18

Substrat: *3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ (112.17); Produkt: *3-Methyl-2-cyclohexen-1-on*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.15).

Produktanalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 1.53\text{--}1.85$ (m, 11H, 11.00, Edukt); 1.90–2.04 (m, 5H, 21.66, $-\text{CH}_3$, $=\text{CCH}_2-$, Produkt); 2.26–2.37 (m, 4H, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2-$, 17.60, Produkt); 4.18 (bs, 1H, 1.03, $-\text{CHOH}$); 5.50 (bs, 1H, 1.00, $=\text{CH}$ -, Edukt); 5.89 (s, 1H, 4.29, $=\text{CH}$ -, Produkt) ppm.

Elektrolyse E19

Substrat: *3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ (112.17); Produkt: *3-Methyl-2-cyclohexen-1-on*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.15).

Produktanalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 1.46\text{--}1.84$ (m, 11H, 11.00, Edukt); 1.94–2.03 (m, 5H, 13.30, $-\text{CH}_3$, $=\text{CCH}_2-$, Produkt); 2.26–2.37 (m, 4H, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2-$, 10.67, Produkt); 4.18 (bs, 1H, 1.01, $-\text{CHOH}$); 5.50 (bs, 1H, 1.00, $=\text{CH}$ -, Edukt); 5.89 (s, 1H, 2.67, $=\text{CH}$ -, Produkt) ppm.

Elektrolyse E20

Substrat: *3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ (112.17); Produkt: *3-Methyl-2-cyclohexen-1-on*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.15).

Produktanalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 1.94\text{--}2.03$ (m, 5H, $-\text{CH}_3$, $=\text{CCH}_2-$); 2.26–2.37 (m, 4H, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2-$); 5.89 (s, 1H, $=\text{CH}$ -) ppm.

Elektrolyse E21

Substrat: *3-Methyl-2-buten-1-ol*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (86.13); Produkt: *3-Methyl-2-buten-1-al*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ (84.11).

Produktanalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 1.25$ (bs, 1H, 3.33, $-\text{OH}$); 1.69, 1.75 (2s, 6H, 18.40, $-\text{CH}_3$ Edukt); 1.99, 2.17 (2s, 6H, 7.33, $-\text{CH}_3$ Produkt); 4.13 (d, 2H, 5.33, $-\text{CH}_2\text{OH}$); 5.42 (m, 1H, 2.67, $-\text{CHCH}_2\text{OH}$); 5.88 (m, 1H, 1.00, $-\text{CH-CHO}$); 9.96 (d, 1H, 1.00, $-\text{CHO}$) ppm.

Elektrolyse E22

Substrat: *3-Methyl-2-buten-1-ol*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (86.13); Produkt: *3-Methyl-2-buten-1-al*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ (84.11).

Produktanalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 1.25$ (bs, 1H, 1.84, $-\text{OH}$); 1.69, 1.75 (2s, 6H, 11.02, $-\text{CH}_3$ Edukt); 1.99, 2.17 (2s, 6H, 6.70, $-\text{CH}_3$ Produkt); 4.13 (d, 2H, 3.40, $-\text{CH}_2\text{OH}$); 5.42 (m, 1H, 1.78, $-\text{CHCH}_2\text{OH}$); 5.88 (m, 1H, 1.00, $-\text{CH-CHO}$); 9.96 (d, 1H, 1.00, $-\text{CHO}$) ppm.

10 Abkürzungsverzeichnis

Den in dieser Arbeit diskutierten chemischen Verbindungen werden fortlaufende Nummern, den modifizierten Elektroden Buchstaben zugewiesen, die fett und unterstrichen gedruckt werden, z.B. **1**, **A**. Die Elektrolysen werden durch ein fett gedrucktes unterstrichenes E, die verschiedenen Elektrolysezellen durch ein Z gefolgt von einer fortlaufenden Nummer gekennzeichnet, z.B. **E1**, **Z1**.

Des weiteren werden im Text folgende Abkürzungen verwendet:

Abb.	Abbildung
abs.	absolut
AN	Acetonitril
CI	Chemische Ionisation
CV	Cyclovoltammetrie bzw. Cyclovoltammogramm
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
DCI	Direkte Chemische Ionisation
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDC	N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethyl-carbodiimid
EI	Elektronenstoß
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
Et	Ethyl
Ether	Diethylether
EtOMe	Ethylenmethoxy-
FD	Feld-Desorption
GC	Glassy Carbon
h	Stunden
Hrsg.	Herausgeber
Hz	Hertz
IR	Infrarot-Spektroskopie
konz.	konzentriert
l	Liter

Lit.	Literatur
M	molar, mol/l
Me	Methyl
min.	Minuten
MS	Massenspektroskopie
N	normal, Äquivalente/l
NMR	Nuclear magnetic resonance
PAA	Polyacrylsäure
PAN	Polyacrylnitril
PEG	Polyethylenglykol
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
PROXYL	2,2,5,5-Tetramethylpyrrolin-1-oxyl
S.	Seite
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
Tab.	Tabelle
TBAP	Tetrabutylammoniumperchlorat
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
XPS	X-Ray Photoelektronen Spektroskopie

Folgende Variablen und Konstanten werden verwendet:

A	Elektrodenfläche
A_0	äußere Elektrodenfläche
A_E	effektive Elektrodenfläche
A_I	innere Elektrodenfläche
CE	katalytische Effizienz
C_x	Oberflächenkonzentration des Elements X
D	Diffusionskoeffizient
D_{CT}	charge-transfer Diffusionskoeffizient
ϵ	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient

E	Potential
E^0	thermodynamisches Redoxpotential
ΔE	Peakseparation
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
E_{Ox}	Oxidationspotential
E_p^a	anodisches Peakpotential
E_p^k	kathodisches Peakpotential
F	Faraday-Konstante
HWB	Halbwertsbreite
I	Stromstärke
i	Stromdichte
I_C	kapazitiver Stromstärkeanteil
I_G	Grenzstromstärke
I_{KAT}	Katalysestromstärke
I_{MED}	Mediatorstromstärke
I_p^a	anodische Peakstromstärke
i_p^a	anodische Peakstromdichte
I_p^k	kathodische Peakstromstärke
I_{PL}	Plateaustromstärke
λ	Wellenlänge
m/z	Verhältnis von Molekülmasse zu Ladung
n	Molzahl
Q	Ladungsmenge
R	Gaskonstante bzw. Ohm'scher Widerstand
ρ	Dichte
S_x	relative Atomempfindlichkeitsfaktoren
t	Zeit
τ	Turnoverzahl
Γ	Belegungsdichte
v	Vorschubgeschwindigkeit
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ω	Kreisfrequenz

11 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Modell einer mediatorskatalysierten Oxidation.....	10
Abb. 2: Begriffsübersicht: Redoxkatalyse an Elektroden	11
Abb. 3: Struktur der Siloxanmatrix und der Redoxspacer R.....	12
Abb. 4: Zur Siloxanmatrix kompatible Redoxmediatoren	13
Abb. 5: Aufbau des TEMPO / PAA Elektrodenfilms nach T. Osa	14
Abb. 6: Enantioselektive Elektrosynthesen nach T. Osa	14
Abb. 7: Nebenreaktion des Sparteins	15
Abb. 8: Struktur des chiralen TEMPO-Mediators	15
Abb. 9: Direkt- bzw. Rochow-Synthese von Methylsilanen.....	17
Abb. 10: Mechanismus der PROXYL-katalysierten Alkoholorxidation.....	24
Abb. 11: Mechanismus der katalytischen Hydrosilylierung	28
Abb. 12: Die Komponenten des Baukastens zur Hydrosilylierung und Bezeich- nungsdefinition der hergestellten Polymere	29
Abb. 13: IR-Spektrum von <u>43</u>	31
Abb. 14: 400 MHz ¹ H-NMR Spektrum von <u>43a</u> in DMSO-d ₆	32
Abb. 15: Energieniveau-Diagramm für den XPS-Emissions- und anschließenden Relaxationsprozess eines Modellatoms.....	37
Abb. 16: XPS-Spektrum von GFD-2 Filz	38
Abb. 17: Schematische Darstellung der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf Graphit	40
Abb. 18: Chemische Derivatisierung von aktivierten Graphitoberflächen	43
Abb. 19: Kovalente Anbindung der Siloxane an die Elektrodenoberfläche	45
Abb. 20: Potentialverlauf bei CV-Messungen.	47
Abb. 21: Cyclovoltammogramm eines reversiblen Ladungstransfers	48
Abb. 22: Cyclovoltammogramme modifizierter Elektroden.....	49

Abb. 23: Cyclovoltammogramme von GFD-2 Elektroden, $6 \times 8 \times 2 \text{ mm}^3$, beschichtet mit Polymer <u>29</u> , $\text{Si}_{60}\text{H}_{50}(\text{F-2-EtOMe})_{10}$ in 0.1 M TBAP/AN	51
Abb. 24: Cyclovoltammogramme von GFD-2 Elektroden, $7.5 \times 6.5 \times 2 \text{ mm}^3$ beschichtet mit Polymer <u>30</u> , $\text{Si}_{60}\text{H}_{50}(\text{F-2-Me})_{10}$ in 0.1 M TBAP / AN,	53
Abb. 25: Cyclovoltammogramme von GC-Elektroden, 30 cm^2 beschichtet mit Polymer <u>32</u> , $\text{Si}_{60}(\text{F-3-Me})_{10}(\text{OMe})_{10}\text{L}_{0.5}$ in 0.1 M TBAP/AN	54
Abb. 26: Cyclovoltammogramme von beschichteten Filzelektroden, $6 \times 8 \times 2 \text{ mm}^3$ in 0.1 M TBAP/AN	55
Abb. 27: XPS-Spektrum von beschichtetem GFD-2 Filz, Polymer <u>39</u>	60
Abb. 28: Funktionsprinzip des Auflicht-Fluoreszenzmikroskops	61
Abb. 29: Fluoreszenzmikroskopische Untersuchung beschichteter Elektroden	62
Abb. 30: Cyclovoltammogramme von GFD-2 PROXYL-Elektroden, $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$ in wässrigem 0.1 M Phosphatpuffer, pH = 7, 0.1 M NaClO_4	64
Abb. 31: Cyclovoltammogramme von GFD-2 PROXYL-Elektroden, Polymer <u>41</u> bzw. <u>44</u> , $v = 20 \text{ mV/s}$	65
Abb. 32: Aktivitätsverlauf beim Zyklisieren	68
Abb. 33: Langzeitverhalten der Polymerbeschichtung <u>39</u> auf GFD-2 Filz, in basischem Carbonatpuffer, $v = 20 \text{ mV/s}$	69
Abb. 34: Polymerbeschichtung <u>41</u> auf GFD-2 Filz, Scans nach 14 Tagen Lagerung im Elektrolyten	71
Abb. 35: Chronoamperometrische Messung einer Filzelektrode $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$, Polymer $\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}$, <u>39</u> in 0.1 M Phosphatpuffer pH = 7	73
Abb. 36: Auftragung $I(t)$ gegen $t^{-1/2}$ der Messergebnisse von Abb. 35	74
Abb. 37: Cyclovoltammogramme des Polymerfilms $\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}$ <u>39</u> auf GC ($A = 0.385 \text{ cm}^2$) in H_2O / Phosphatpuffer pH = 7	76
Abb. 38: I_p^a/v (v) und $I_p^a/v^{1/2}$ (v) Plots der Elektrodenfilme $\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}$ <u>39</u> und $\text{Si}_{60}(\text{P-2-Pr})_{10}(\text{F-1})_{25}(\text{Hexyl})_{25}$ <u>41</u> auf Filz	77
Abb. 39: $ E_p - E_{1/2} = f(v)$ Plots der Elektrodenfilme $\text{Si}_{60}(\text{P-4-Me})_{10}(\text{F-2})_{50}$ <u>39</u> und $\text{Si}_{60}(\text{P-2-Pr})_{10}(\text{F-1})_{25}(\text{Hexyl})_{25}$ <u>41</u>	79

Abb. 40: Modifizierte Elektrode mit Mediator-Monoschicht in Substratlösung	80
Abb. 41: Polymermodifizierte Elektrode in Substratlösung.	81
Abb. 42: Konzentrationsprofil von Substrat und Mediator im Film	81
Abb. 43: RDE Voltammogramme einer 1×10^{-3} M Ferrocen-Lösung an einer be- schichteten GC-Elektrode, $\Gamma = 2.3 \times 10^{-7}$ mol/cm ²	83
Abb. 44: Inverse Levich-Plots zu verschiedenen molaren Ferrocen-Lösungen an einer mit Si ₆₀ (P-2-Pr) ₁₀ (F-1) ₂₅ (Hexyl) ₂₅ bedeckten GC-Elektrode	84
Abb. 45: RDE Voltammogramme einer 1 mM Hydrochinon Lösung an einer modi- fizierten GC-Elektrode	85
Abb. 46: Inverse Levich-Plots zu verschiedenen molaren Hydrochinon-Lösungen an einer mit Si ₆₀ (P-4-Me) ₁₀ (F-2) ₅₀ bedeckten GC-Elektrode	86
Abb. 47: Prinzip der PROXYL-katalysierten elektrochemischen Alkoholorxidation	88
Abb. 48: Die cyclovoltammetrischen Kenngrößen I_{MED} und I_{KAT}	89
Abb. 49: Cyclovoltammetrische Katalysekurven von Benzylalkoholen	90
Abb. 50: Katalytische Effizienz CE der Elektrodenfilme <u>39</u> , <u>41</u> und <u>43</u> mit den Benzylalkoholen.....	94
Abb. 51: Katalysekurve von 4,4'-Dimethoxybenzhydrol in H ₂ O / THF	95
Abb. 52: Cyclovoltammetrische Katalysekurven.....	97
Abb. 53: Katalytische Effizienz CE der Elektrodenfilme <u>41</u> und <u>43</u> mit den Allyl- alkoholen	100
Abb. 54: Ungeteilte Becherzellen mit GFD-2 Filz-Arbeits Elektroden	102
Abb. 55: Geteilte Elektrolysezellen.	102
Abb. 56: Potentialverlauf der galvanostatischen Elektrolysen <u>E6</u> , <u>E7</u> , <u>E9</u> und <u>E12</u>	108
Abb. 57: Produkt-, Stromausbeuten und Restaktivität verschiedener Elektrolysen	109
Abb. 58: Potentialverlauf der Elektrolysen <u>E16</u> und <u>E18-E21</u>	112
Abb. 59: Produkt-, Stromausbeuten und Restaktivität verschiedener Elektrolysen	113
Abb. 60: Cyclovoltammogramme von chemisch regenerierten Elektroden	115

12 Literaturverzeichnis

- ¹ A. Hickling, *Trans.Faraday Soc.*, **1942**, 38, 27
- ² A.J. Fry, *J.Org.Chem.*, **1970**, 35, 1232
- ³ M. Rifi, *J.Org.Chem.*, **1971**, 36, 2017
- ⁴ T. Shono, *Electroorganic Syntheses*, Academic Press, London, **1991**, S.125
- ⁵ E. Steckhan, *Top.Curr.Chem.*, **1987**, 142, 3
- ⁶ C.P. Andrieux, J.M. Saveant, *J.Electroanal.Chem.*, **1978**, 87, 39
- ⁷ R.F. Lane, A.T. Hubbard, *J.Phys.Chem.*, **1973**, 77, 1401
- ⁸ P.R. Moses, L. Wier, R.W. Murray, *Anal.Chem.*, **1975**, 47, 1882
- ⁹ R.W. Murray, *Acc.Chem.Res.*, **1980**, 13, 135
- ¹⁰ P.R. Moses, R.W. Murray, *J.Am.Chem.Soc.*, **1976**, 98, 7435
- ¹¹ M.S. Wrighton, *Science*, **1986**, 231, 33
- ¹² B.F. Watkins, J.R. Behling, E. Kariv, L.L. Miller, *J.Am.Chem.Soc.*, **1975**, 97, 3549
- ¹³ A. Merz, *Top.Curr.Chem.*, **1990**, 152, 49
- ¹⁴ R.W. Murray in *Electroanalytical Chemistry*, Hrsg.: A.J. Bard, Marcel Dekker, New York, **1984**, Band 13, S. 191
- ¹⁵ A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, **1979**, 635
- ¹⁶ A.F. Diaz, J.A. Logan, *J.Electroanal.Chem.*, **1980**, 111, 111
- ¹⁷ E.M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz, *J.Electroanal.Chem.*, **1983**, 149, 101
- ¹⁸ A. Merz, A.J. Bard, *J.Am.Chem.Soc.*, **1978**, 100, 3222
- ¹⁹ F. Delemar, P.C. Lacaze, J. Dumousseau, J. Dubois, *Electrochim.Acta*, **1982**, 27, 61
- ²⁰ K. Doblhofer, O. Nölte, K. Ulltrup, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, **1978**, 82, 403
- ²¹ I. Rubinstein, A.J. Bard, *J.Am.Chem.Soc.*, **1980**, 102, 664
- ²² C.M. Elliot, J.G. Redepenning, *J.Electroanal.Chem.*, **1984**, 181, 137
- ²³ M.V. Rosenthal, T.A. Skotheim, C. Linkons, M.J. Florit, *Polym.Prep.*, **1984**, 25, 258
- ²⁴ A. Haimerl, A. Merz, *Angew.Chem.*, **1986**, 98, 179
- ²⁵ A. Merz, A. Baumann, A. Haimerl, *Dechema Monogr.*, **1988**

-
- ²⁶ A. Bettelheim, B.H. White, S.A. Raybeck, R.W. Murray, *Inorg.Chem.*, **1987**, *26*, 1009
- ²⁷ L.L. Miller, M.R. Van de Mark, *J.Am.Chem.Soc.*, **1978**, *100*, 639
- ²⁸ E.T.T. Jones, L.R. Faulkner, *J.Electroanal.Chem.*, **1987**, *222*, 201
- ²⁹ H. Tachikawa, L.R. Faulkner, *J.Am.Chem.Soc.*, **1978**, *100*, 4379
- ³⁰ F.B. Kaufmann, A.H. Schroeder, E.M. Engler, S.R. Kramer, J.Q. Chambers, *J.Am.Chem.Soc.*, **1980**, *102*, 483
- ³¹ H. Figge, A. Deege, J. Köhler, C. Schomburg, *J.Chromatogr.*, **1986**, *351*, 393
- ³² A. Merz, S. Reitmeier, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, **1990**, 1054
- ³³ T.A. Skotheim, *Macromolecules*, **1989**, 2641
- ³⁴ T. Inagaki, H.S. Lee, T.A. Skotheim, Y. Okamoto, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, **1989**, 1181
- ³⁵ S. Reitmeier, *Neue Redoxpolymere zur Modifizierung von Elektrodenoberflächen*, Dissertation, Universität Regensburg, **1990**
- ³⁶ R. Demel, *Co(II)-Porphyrinmodifizierte Siloxanpolymere als Elektrodendeckschichten*, Dissertation, Universität Regensburg, **1993**
- ³⁷ L. Schweiger, *Untersuchung von redoxaktiven Polymerfilmen und Systemen zur Redoxkatalyse*, Diplomarbeit, Universität Regensburg, **1996**
- ³⁸ J.B. Kerr, L.L. Miller, *J.Electroanal.Chem.*, **1979**, *101*, 263
- ³⁹ L. Coche, J.C. Moutet, A. Deronzier, *J.Electroanal.Chem.*, **1986**, *198*, 187
- ⁴⁰ R. Scheffold, L. Walder, *Helv.Chim.Acta*, **1985**, *68*, 1301
- ⁴¹ A. Deronzier, D. Limosin, J.C. Moutet, *Electrochim.Acta*, **1987**, *32*, 1643
- ⁴² T. Osa, Y. Kashiwagi, K. Mukai, A. Ohsawa, J.M. Bobbitt, *Chem.Lett.*, **1990**, 75
- ⁴³ T. Osa, Y. Kashiwagi, J.M. Bobbit, Z. Ma, in *Electroorganic Synthesis, Festschrift für M.M. Bazer*, Hrsg.: R.D. Little, N.L. Weinberg, Marcel Dekker, New York, **1991**, S. 343
- ⁴⁴ Y. Yanagisawa, Y. Kashiwagi, F. Kurashima, J. Anzai, T. Osa, J.M. Bobbitt, *Chem.Lett.*, **1996**, 1043
- ⁴⁵ Y. Kashiwagi, H. Ono, T. Osa, *Chem.Lett.*, **1993**, 81
- ⁴⁶ T. Osa, Y. Kashiwagi, Y. Yanagisawa, J.M. Bobbitt, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, **1994**, 2535

-
- ⁴⁷ Y. Kashiwagi, Y. Yanagisawa, F. Kurashima, J. Anzai, T. Osa, J.M. Bobbitt, *Chem. Commun.*, **1996**, 2745
- ⁴⁸ E.M. Belgsir, H.J. Schäfer, *Chem. Commun.*, **1999**, 5, 435
- ⁴⁹ Y. Kashiwagi, K. Uchiyama, F. Kurashima, J. Anzai, T. Osa, *Electrochemistry*, **1999**, 67, 900
- ⁵⁰ H. Bachmann, *Redoxkatalyse an Polysiloxan-beschichteten Elektroden*, Dissertation, Universität Regensburg, **1994**
- ⁵¹ A. Merz, H. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 901
- ⁵² R. Demel, E. Dötterl, A. Merz, *Acta Chem. Scand.*, **1999**, 53, 1038
- ⁵³ C. Frey, *Redoxaktive Polysiloxanfilme*, Diplomarbeit, Universität Regensburg, **1998**
- ⁵⁴ W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press, New York, **1968**
- ⁵⁵ E.G. Rochow, *Einführung in die Chemie der Silikone*, Verlag Chemie, Weinheim, **1952**
- ⁵⁶ K. Feldner, in *Silicone – Chemie und Technologie*, Hrsg.: G. Koerner, M. Schulz, J. Weis, Vulkan Verlag, Essen, **1989**, S. 9
- ⁵⁷ D. Wewers, in *Silicone - Chemie und Technologie*, Hrsg.: G. Koerner, M. Schulz, J. Weis, Vulkan Verlag, Essen, **1989**, S. 81
- ⁵⁸ E. Bayer, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 117
- ⁵⁹ C.F.H. Allen, J.W. Gates, *Org. Synth. Coll.*, Vol. III, **1955**, 418
- ⁶⁰ S. Gronert, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 2836
- ⁶¹ A. Merz, A. Karl, T. Futterer, N. Stacherdinger, O. Schneider et al., *Liebigs Ann. Chem.*, **1994**, 12, 1199
- ⁶² W. Giencke, O. Ort, H. Stark, *Liebigs Ann. Chem.*, **1989**, 671
- ⁶³ J. Skarzewski, E. Daniluk, *Monatsh. Chem.*, **1983**, 114, 1071
- ⁶⁴ G. Cirrincione, W. Hinz, R.A. Jones, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1984**, 7, 1089
- ⁶⁵ J.E. Glamkowski, J.M. Fortunato, H.M. Geyer, *J. Med. Chem.*, **1980**, 23, 1380
- ⁶⁶ J.-P. Gotteland, D. Junquero, P. Oms, A. Delhon, S. Halazy, *Med. Chem. Res.*, **1996**, 5, 333
- ⁶⁷ A.P. Krapcho, M.E. Petry, Z. Getahun, J.J. Landi, J. Stallman, et al., *J. Med. Chem.*, **1994**, 37, 828

- ⁶⁸ J.-P. Gotteland, C. Loubat, B. Planty, D. Junquero, A. Delhon, S. Halazy, *J.Bioorg.Med.Chem.Lett*, **1998**, 8, 1337
- ⁶⁹ T.N. Mitchell, K. Heesche-Wagner, *J.Organomet.Chem.*, **1992**, 436, 43
- ⁷⁰ Y. Nichols, *J.Am.Chem.Soc.*, **1945**, 67, 48
- ⁷¹ J.A. Page, G. Wilkinson, *J.Am.Chem.Soc.*, **1952**, 74, 6149
- ⁷² M.D. Morris, G.L. Kolk in *Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements*, Hrsg.: A.J. Bard, Marcel Dekker, New York, **1979**, Vol. XIII, Organic Section, S. 3
- ⁷³ J.C. Kotz in *Topics in Organic Electrochemistry*, Hrsg.: A.J. Fry, W.E. Britton, Plenum Press, New York, **1986**, S. 83
- ⁷⁴ H.-J. Lorkowski, R. Pannier, A. Wende, *J.prakt.Chem.*, 4. Reihe, **1967**, 35, 149
- ⁷⁵ H. Falk, C. Krasa, K. Schlögl, *Monatsh.Chem.*, **1969**, 100, 1552
- ⁷⁶ T. Katada, M. Nishida, S. Kato, M. Mizuta, *J.Organometal.Chem.*, **1977**, 129, 189
- ⁷⁷ M. Rogers, *J.Chem.Soc.*, **1956**, 2784
- ⁷⁸ H. La Mare, *J.Org.Chem.*, **1960**, 25, 2114
- ⁷⁹ J.M. Bobbit, M.C.L. Flores, *Heterocycles*, **1988**, 27, 509
- ⁸⁰ M.F. Semmelhack, C.R. Schmid, D.A. Cortes, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 1119
- ⁸¹ E.G. Rozantsev, *Free Nitroxyl Radicals*, Plenum Press, New York, **1970**, S. 203
- ⁸² M.-E. Brik, M.V.D. Nguyen, L. Nicolas, J. Courtieu, A. Gaudemer, *Heterocycles*, **1994**, 38, 2183
- ⁸³ A. Okamoto, K. Uchiyama, I. Mita, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **1982**, 55, 3068
- ⁸⁴ H. Kondo, K. Takaki, R. Kuroki, A. Tada, K. Fukumoto, J. Sunamoto, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **1984**, 57, 2957
- ⁸⁵ A.J. Chalk, J.F. Harrod, *J.Am.Chem.Soc.*, **1965**, 87, 16
- ⁸⁶ L.N. Lewis, *J.Am.Chem.Soc.*, **1990**, 112, 5998
- ⁸⁷ L.N. Lewis, N. Lewis, *J.Am.Chem.Soc.*, **1986**, 108, 7228
- ⁸⁸ O.H. Hankovszky, C.P. Sar, K. Hideg, G. Jerkovich, *Syntheses*, **1991**, 1, 91
- ⁸⁹ G.M. Jenkins, K. Kawamura, *Polymeric Carbons - Carbon Fibre, Glas and Char*, Cambridge University Press, Cambridge, **1976**
- ⁹⁰ J. Wang, *Electrochim.Acta*, **1981**, 26, 1721

-
- ⁹¹ K. Kinoshita, *Carbon – Electrochemical & Physiochemical Properties*, J. Wiley & Sons, New York, **1988**
- ⁹² F.C. Cowlard, J.C. Lewis, *J.Mat.Sci.*, **1967**, 2, 507
- ⁹³ F. Beck, *Elektroorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1974**, S. 101
- ⁹⁴ A.E. Kaifer, M. Gómez-Kaifer, *Supramolecular Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 55
- ⁹⁵ H.E. Zittel, F.J. Miller, *Anal.Chem.*, **1965**, 37, 200
- ⁹⁶ W.E. Van der Linden, J.W. Diecker, *Anal.Chim.Acta*, **1980**, 119, 1
- ⁹⁷ D.J. Johnson in *Introduction to carbon science*, Hrsg.: H. Marsh, Butterworth & Co., London, **1989**, S. 198
- ⁹⁸ W. Watt, W. Johnson, *Nature*, **1975**, 257, 210
- ⁹⁹ Datenblätter der SIGRATHERM Graphitfaserfilze
- ¹⁰⁰ A. Ruhe, L. Walder, R. Scheffold, *Helv.Chim.Acta*, **1985**, 68, 1301
- ¹⁰¹ K. Kato, K. Kano, T. Ikeda, *J.Electrochem.Soc.*, **2000**, 147, 1449
- ¹⁰² V.E. Kazarinov, M.D. Levi, A.M. Skundin, *J.Electroanal.Chem.*, **1989**, 271, 193
- ¹⁰³ K. Siegbahn et al., *ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Almqvist and Wiksells, Uppsala, **1967**
- ¹⁰⁴ J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, **1992**
- ¹⁰⁵ C.D. Wagner et al., *Surf.Interf.Anal.*, **1981**, 3, 211
- ¹⁰⁶ L. Sabbatini, P.G. Zambonin, *Surface Characterization of Advanced Polymers*, Verlag Chemie, Weinheim, **1993**, S. 3
- ¹⁰⁷ J.O. Besenhard, H.P. Fritz, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **1983**, 22, 950
- ¹⁰⁸ V.A. Garten, D.E. Weiss, *Aust.J.Chem.*, **1957**, 10, 309
- ¹⁰⁹ J.B. Donnet, P. Ehrburger, *Carbon*, **1977**, 15, 143
- ¹¹⁰ E. Fitzer, R. Weiss, *Carbon*, **1987**, 25, 456
- ¹¹¹ J.F. Evans, T. Kuwana, *Anal.Chem.*, **1977**, 49, 1632
- ¹¹² G.E. Cabaniss, A.A. Diamantis, W.R. Murphy, R.W. Linton, T.J. Meyer, *J.Am.Chem.Soc.*, **1985**, 107, 1845
- ¹¹³ J.O. Besenhard, *persönliche Mitteilung*, **1998**

- ¹¹⁴ J.O. Besenhard, J. Jakob, U. Krebber, P. Möller, R.F. Sauter, A. Kurzte, N. Kanani, H. Meyer, J.K.H. Hörber, A.D. Jannakoudakis, *Z.Naturforsch.*, **1989**, 44b, 729
- ¹¹⁵ Z. Yang, H. Yu, *Adv.Mater.*, **1997**, 9, 426
- ¹¹⁶ C.M. Elliot, R.W. Murray, *Anal.Chem.*, **1976**, 48, 1247
- ¹¹⁷ D.F. Untereker, J.C. Lennox, L.M. Wier, P.R. Moses, R.W. Murray, *J.Electroanal. Chem.*, **1977**, 81, 309
- ¹¹⁸ H. Maeda, Y. Yamauchi, M. Hosoe, T.-X. Li, E. Yamaguchi, M. Kasamatsu, H. Ohmori, *Chem.Pharm.Bull.*, **1994**, 42, 1870
- ¹¹⁹ J. Heinze, *Angew.Chem.*, **1984**, 96, 823
- ¹²⁰ R.S. Nicholson, J. Shain, *Anal.Chem.*, **1964**, 36, 706
- ¹²¹ A. Merz, *Nachr.Chem.Tech.Lab.*, **1982**, 30, 80
- ¹²² H. Angerstein-Kozłowska, J. Klinger, B.E. Conway, *J.Electroanal.Chem.*, **1977**, 75, 45
- ¹²³ P. Daum, J.R. Lenhard, D.R. Rolison, R.W. Murray, *J.Am.Chem.Soc.*, **1980**, 102, 4649
- ¹²⁴ N. Oyama, F.C. Anson, *J.Electrochem.Soc.*, **1980**, 640
- ¹²⁵ B. Herrman, *Fluorescence Microscopy*, Second Ed., BIOS Scientific Publishers, Oxford, **1998**
- ¹²⁶ E.D. Salomon, D.L. Taylor in *Methods in Cell Biology*, Hrsg.: Y. Wang, D.L. Taylor, Academic Press, New York, **1989**, Vol. 29, S. 208
- ¹²⁷ L. Horner, H.-W. Flemming, *J.Phosphorus Sulfur*, **1985**, 22, 161
- ¹²⁸ A. Okamoto et al., *J.Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **1982**, 55, 3068
- ¹²⁹ P. Daum, J.R. Lenhard, D.R. Rolison, R.W. Murray, *J.Am.Chem.Soc.*, **1980**, 102, 4649
- ¹³⁰ A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, **1980**
- ¹³¹ P. Denisevich, H.D. Abruna, C.R. Leidner, T.J. Meyer, R.W. Murray, *Inorg.Chem.*, **1982**, 21, 2153
- ¹³² W.J. Albery, A.W. Foulds, K.J. Hall, A.R. Hillman, *J.Electrochem.Soc.*, **1980**, 127, 654
- ¹³³ N. Oyama, F.C. Anson, *Anal.Chem.*, **1980**, 52, 1192
- ¹³⁴ J. Koutecky, V.G. Levich, *Zh.Fiz.Khim.*, **1956**, 32, 1565

-
- ¹³⁵ C.P. Andrieux, J.M. Dumas-Bouchiat, J.M. Saveant, *J.Electroanal.Chem.*, **1981**, *123*, 171
- ¹³⁶ R.N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York, **1969**, S. 221
- ¹³⁷ M.F. Semmelhack, C.R. Schmid, *J.Am.Chem.Soc.*, **1983**, *105*, 6732
- ¹³⁸ R.A. Marcus, *J.Chem.Phys.*, **1963**, *39*, 1734
- ¹³⁹ E. Heitz, G. Kreysa, *Grundlagen der technischen Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1977**
- ¹⁴⁰ M.M Baizer, *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, **1973**
- ¹⁴¹ Y. Kashiwagi, F. Kurashima, C. Kikuchi, J. Anzai, T. Osa, J.M. Bobbitt, *J.Chin.Chem.Soc.*, **1998**, *45*, 136
- ¹⁴² S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, *Einführung in die apparativen und spektroskopischen Methoden in der organischen Chemie*, Regensburg und Würzburg, **1994**
- ¹⁴³ R. Riemschneider, H.J. Koetzsch, *Monatsh.Chem.*, **1959**, *90*, 787
- ¹⁴⁴ D.D. Perrin, B. Dempsey in *Buffers for pH and metal ion control*, Hrsg.: A. Albert, Chapman Hall, London, **1974**, S. 138

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Besonders bei Dr. Jürgen Kronberger und Dr. Thomas Meyer für die gute Laborgemeinschaft, die zahlreichen Diskussionen und Unternehmungen auch außerhalb der Universität.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls für das freundliche Arbeitsklima, besonders Herrn G. Adolin, Herrn K. Döring, Frau H. Kratochwil, Frau B. Paulus und Frau Y. Rotermund für ihre Hilfsbereitschaft.

Herrn Dr. T. Burgemeister, Herrn F. Kastner, Frau A. Schramm und Frau G. Stühler für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren.

Herrn Dr. K. Mayer, Herrn J. Kiermeier und Herrn W. Söllner für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.

Herrn Dr. J. Vancea für die Durchführung der XPS-Analysen.

Herrn G. Wandinger, Herrn H. Schüller für die Durchführung der Elementaranalysen.

Dr. G. Schindler für die Aufnahme der Photos am Fluoreszenzmikroskop.

Thomas Bauer, Frieder Gnad, Clara Innertsberger, Annette Raach, Michael Seitz und Heiko Werner für das Engagement beim Korrekturlesen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der GDCh und der ESF für die finanzielle Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich während meiner Ausbildung ständig unterstützt haben.